

SÉRIE A. n° 1109

N° D'ORDRE :

1959

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. René LUCAS

Chef de travaux à l'École de Physique et Chimie
de la Ville de Paris.

1^{re} THÈSE. — SUR LES DISPERSIONS ROTATOIRES DES SOLUTIONS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **5 JUIN** 1927 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN *Président.*

JEAN PERRIN . . . {
A. COTTON } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1927

SÉRIE A. N° 1109

N° D'ORDRE :

1959

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. René LUCAS

Chef de travaux à l'École de Physique et Chimie
de la Ville de Paris.

1^{re} THÈSE. — SUR LES DISPERSIONS ROTATOIRES DES SOLUTIONS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenu(e) le **5 JUIL** 1927 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN *Président.*

JEAN PERRIN . . . {
A. COTTON } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1927

A MM. COTTON ET LANGEVIN

Hommage de très respectueux attachement.

A MA MÈRE ET A MA FEMME



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SUR LES DISPERSIONS ROTATOIRES DES SOLUTIONS

Par M. RENÉ LUCAS

INTRODUCTION

Peu de temps après la découverte de la polarisation rotatoire du quartz, due à Arago, en 1811, Biot montra que l'activité optique peut exister chez les liquides et dans un assez grand nombre de substances dissoutes.

Les longues recherches de ce savant lui permirent de donner les principales lois de ce phénomène et d'établir que la rotation naturelle est bien due aux molécules mêmes des corps actifs.

A la suite de Biot, Pasteur développa des idées qui devaient être très fécondes et que l'on peut rattacher au principe de symétrie : Les molécules douées d'activité naturelle sont des molécules dissymétriques, c'est-à-dire privées de centre et de plan de symétrie. Cette proposition est bien en accord avec le principe de symétrie de Pierre Curie : Les symétries des causes se retrouvent dans leurs effets.

Inversement, des molécules privées de plan et de centre de symétrie pourront manifester l'activité optique. Là encore, le principe de symétrie indique une possibilité, car les effets peuvent être plus symétriques que les causes.

La première proposition de Pasteur, d'un haut degré de généralité, fut adaptée et précisée par Le Bel et Van t' Hoff

dans le cas des composés de structures particulièrement simples et ainsi se développa la célèbre doctrine de l'atome de carbone asymétrique. Le Bel montra, à l'aide d'un certain nombre de synthèses, la fécondité de ces conceptions. Les succès remportés par cette dernière théorie ne doivent pas faire oublier que la proposition énoncée par Pasteur reste la seule condition générale.

D'une manière réciproque, la grande sensibilité que possèdent les procédés de mesures des pouvoirs rotatoires permettra de confirmer les conceptions de la stéréochimie, qui trouvera ainsi un guide précieux. La sensibilité des procédés de mesure des rotations tient à ce fait, qu'une mesure de pouvoir rotatoire est en réalité une mesure d'interférence.

La même remarque peut être faite pour les phénomènes de biréfringence électrique (phénomène de Kerr) et de biréfringence magnétique (phénomène de Cotton et Mouton) qui sont parmi les moyens d'investigations les plus sensibles à l'anisotropie des molécules.

Alors que les conceptions de la stéréochimie s'adaptaient admirablement avec les faits dans ses conséquences qualitatives, les diverses tentatives faites pour obtenir des relations quantitatives étaient vouées à un échec presque complet.

Il semble qu'il doive en être ainsi tant que certains phénomènes ne seront pas élucidés. Pour un grand nombre de corps, le pouvoir rotatoire moléculaire dépend trop des conditions physiques et chimiques (température, concentration, nature du solvant) pour qu'une comparaison utile puisse être tentée entre les valeurs expérimentales et les relations théoriques reliant les rotations à la structure moléculaire.

Dès ses premières recherches sur le pouvoir rotatoire naturel, Biot reconnut le rôle important joué par le milieu dans le cas des solutions. Ses recherches furent poursuivies par différents savants. Arndtsen imagina, pour rendre compte des anomalies présentées par l'acide tartrique, l'existence de

deux constituants actifs en proportions variables. Cette idée qui, originellement, ne possédait aucune base expérimentale sérieuse, fut reprise par divers physiciens, en France et en Angleterre. En Allemagne, Landolt et ses élèves, par des expériences multiples, faites surtout avec la raie jaune du sodium, purent mettre en évidence des changements parfois considérables dans les valeurs des pouvoirs rotatoires. Landolt mit alors nettement en cause la loi de Biot (existence d'un pouvoir rotatoire bien défini).

Ainsi, deux tendances contradictoires se développèrent : d'une part, l'hypothèse de l'existence de composés à activités optiques constantes mais en proportions variables, permettant de rendre compte des changements de pouvoirs rotatoires, et d'autre part (école de Landolt), le rejet pur et simple de l'hypothèse de l'activité optique constante d'un composé, celui-ci étant implicitement considéré comme constitué de molécules « déformables » de manière continue.

Il est évident que ce dernier point de vue était voué à une stérilité complète quant aux conclusions que l'on peut tirer de l'étude des pouvoirs rotatoires.

Nous pourrions rapprocher des idées exposées plus haut celles exprimées lors des premières études des équilibres chimiques, les uns voyant dans ces équilibres une atteinte à l'hypothèse des proportions définies, et les autres, au contraire, se servant de celle-ci comme guide pour l'explication des phénomènes observés.

Actuellement, l'idée de l'existence d'activités optiques déterminées semble féconde, et la loi de Biot, loin d'être attaquée, paraît un guide précieux pour rechercher l'origine des anomalies observées.

J'ai repris l'étude des pouvoirs rotatoires de certains dérivés dans les cas où ceux-ci se montrent particulièrement sensibles à l'influence des conditions physiques (solvants, température). En développant les idées de Biot et d'Arndtsen, j'ai essayé d'expliquer les changements les plus sail-

lants des pouvoirs rotatoires des composés de structures simples, l'acide tartrique et ses éthers.

En collaboration avec M. Haller, j'ai étudié, suivant le même ordre d'idées, les composés de la famille du camphre en cherchant d'abord à déterminer les conditions dans lesquelles ces corps actifs présentent les plus grands changements de propriétés optiques.

C'est à l'instigation et sur les conseils du regretté professeur A. Haller que j'ai commencé ces recherches. En lui faisant hommage de ce modeste travail, je lui témoigne de manière bien imparfaite la reconnaissance que je lui dois pour l'aide et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer jusqu'à ses derniers moments.

Il m'est particulièrement agréable de remercier profondément M. Langevin, Directeur de l'Ecole de Physique et Chimie, où ce travail a été fait, pour toutes les facilités qu'il m'a accordées, la bienveillante attention et les conseils qu'il n'a cessé de me donner.

Je suis aussi très vivement reconnaissant à l'égard de M. Cotton pour les encouragements et les indications qu'il m'a donnés de manière si profondément affectueuse. Je dois à la générosité de M. Delépine plusieurs composés actifs et je le remercie très vivement de ses conseils et de son attention si agréables et bienveillants.

Je remercie très vivement M. Moureu qui a bien voulu mettre à ma disposition, à diverses reprises, des dérivés actifs de son laboratoire.

CHAPITRE PREMIER

1. — Considérations théoriques sur les propriétés physiques des mélanges.

Nous verrons que les anomalies optiques d'un certain nombre de composés peuvent être expliquées par la coexistence de plusieurs corps de propriétés différentes. Cette hypothèse, proposée par Biot, puis par Arndsten pour rendre compte des anomalies de l'acide tartrique, semble bien devoir s'étendre à d'assez nombreux composés actifs. Nous allons voir comment il sera possible — à partir des mesures physiques — de pouvoir déterminer le nombre des formes qu'il est nécessaire d'invoquer pour obtenir une explication suffisante des faits.

Pour simplifier, supposons que le corps étudié soit un mélange de trois composés à propriétés différentes. Ce cas pourra se présenter si le corps existe sous trois formes isomères ou bien, par exemple, dans une réaction binaire limitée par la réaction inverse. Nous pouvons établir une relation entre diverses mesures de grandeurs physiques qui satisfont à une *règle d'additivité* (pouvoirs rotatoires, coefficients d'absorption, etc.).

Une première mesure, relative à une grandeur physique déterminée nous fournira une relation de la forme :

$$A = a_1\tau_1 + a_2\tau_2 + a_3\tau_3.$$

A étant la grandeur spécifique du mélange, relative au phénomène choisi, $a_1a_2a_3$ les grandeurs spécifiques des consti-

tuants de titres $\tau_1 \tau_2 \tau_3$ (le titre désignant la proportion massique de chaque composant) :

$$\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 = 1 \text{ par définition.}$$

Nous pouvons répéter la même mesure pour des mélanges où les proportions relatives des constituants sont différentes, ce qui nous fournira, pour quatre séries de valeurs distinctes des titres, les relations :

$$\begin{aligned} A &= a_1 \tau_1 + a_2 \tau_2 + a_3 \tau_3 \\ A' &= a_1 \tau'_1 + a_2 \tau'_2 + a_3 \tau'_3 \\ A'' &= a_1 \tau''_1 + a_2 \tau''_2 + a_3 \tau''_3 \\ A''' &= a_1 \tau'''_1 + a_2 \tau'''_2 + a_3 \tau'''_3 \end{aligned}$$

Exprimons que ces relations sont compatibles en envisageant $a_1 a_2 a_3$ comme inconnues, nous aurons :

$$\Delta = \begin{vmatrix} A \tau_1 \tau_2 \tau_3 \\ A' \tau'_1 \tau'_2 \tau'_3 \\ A'' \tau''_1 \tau''_2 \tau''_3 \\ A''' \tau'''_1 \tau'''_2 \tau'''_3 \end{vmatrix} = 0 = \begin{vmatrix} A \tau_1 \tau_2 & 1 \\ A' \tau'_1 \tau'_2 & 1 \\ A'' \tau''_1 \tau''_2 & 1 \\ A''' \tau'''_1 \tau'''_2 & 1 \end{vmatrix}$$

en vertu de $\Sigma \tau = 1$.

Ce déterminant, développé par rapport aux éléments de la première colonne, prend la forme :

$$A\delta - A'\delta' + A''\delta'' - A'''\delta''' = 0,$$

les δ désignant les mineurs correspondants. Si, maintenant, sur les mélanges précédents, nous effectuons deux autres séries de mesures de grandeurs physiques différentes, suivant encore une règle d'additivité, nous en tirerons des relations analogues à la précédente. Au total, nous aurons :

$$A\delta - A'\delta' + A''\delta'' - A'''\delta''' = 0$$

$$B\delta - B'\delta' + B''\delta'' - B'''\delta''' = 0$$

$$C\delta - C'\delta' + C''\delta'' - C'''\delta''' = 0$$

les mineurs δ , δ' , δ'' , δ''' restant les mêmes. A ces trois relations, nous pourrions adjoindre la suivante :

$$\delta - \delta' + \delta'' - \delta''' = 0$$

obtenue en remarquant que, si l'on remplace dans Δ les A par l'unité, le déterminant doit être nul (deux colonnes identiques).

Si nous exprimons à nouveau que ces quatre équations sont compatibles, il vient :

$$D_3 = \begin{vmatrix} A & A' & A'' & A''' \\ B & B' & B'' & B''' \\ C & C' & C'' & C''' \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{vmatrix} = 0 = \begin{vmatrix} A - A''' & A' - A''' & A'' - A''' & A''' \\ B - B''' & B' - B''' & B'' - B''' & B''' \\ C - C''' & C' - C''' & C'' - C''' & C''' \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

en vertu de propriétés bien connues.

Supposons que nos mesures soient des mesures de pouvoirs rotatoires spécifiques; nous prendrons, dans ce cas, quatre mélanges de titres distincts, et nous ferons des mesures relatives à trois radiations de longueurs d'onde différentes λ , λ' , λ'' . Si α_1 , α_2 , α_3 , α_4 ; α'_1 , α'_2 , α'_3 , α'_4 ; α''_1 , α''_2 , α''_3 , α''_4 , sont les pouvoirs rotatoires spécifiques des mélanges 1, 2, 3, 4, pour λ , λ' , λ'' , nous aurons la relation :

$$D_3 = \begin{vmatrix} (\alpha_1 - \alpha_4) & (\alpha_2 - \alpha_4) & (\alpha_3 - \alpha_4) \\ (\alpha'_1 - \alpha'_4) & (\alpha'_2 - \alpha'_4) & (\alpha'_3 - \alpha'_4) \\ (\alpha''_1 - \alpha''_4) & (\alpha''_2 - \alpha''_4) & (\alpha''_3 - \alpha''_4) \end{vmatrix} = 0$$

Dans le cas d'un mélange de deux constituants, la relation précédente se ramènerait à l'expression plus simple suivante, obtenue en considérant trois mélanges et deux longueurs d'onde :

$$D_2 = \begin{vmatrix} (\alpha_1 - \alpha_3) & (\alpha_2 - \alpha_3) \\ (\alpha'_1 - \alpha'_3) & (\alpha'_2 - \alpha'_3) \end{vmatrix} = 0$$

ou encore :

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_3}{\alpha_2 - \alpha_3} = \frac{\alpha_1' - \alpha_3'}{\alpha_2' - \alpha_3'}.$$

Cette relation n'est autre que la règle donnée par Dar-mois ⁽¹⁾. Elle peut s'énoncer de la manière suivante : dans un mélange en proportions variables de *deux* corps actifs, une courbe de dispersion quelconque divise les ordonnées comprises entre deux courbes fixes dans un rapport constant.

Cette règle et la propriété géométrique simple correspon-dante que nous examinerons bientôt, ont permis à plusieurs physiciens (Dar-mois, Bruhat, de Mallemann, Longchambon) d'étudier avec succès un certain nombre d'anomalies de pou-voirs rotatoires.

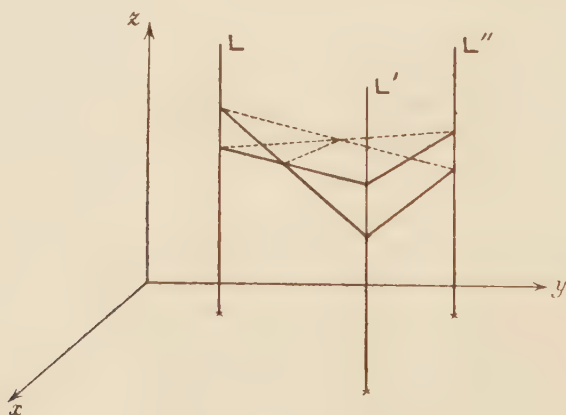


Fig. 1.

Procédés graphiques d'étude des mélanges. — Plaçons-nous encore dans le cas où le corps étudié est un mélange de trois corps constituants ; nous pourrions établir une pro-

⁽¹⁾ E. DARMOIS, *Ann. de Chimie et Physique*, 8^e s., t. XXII, (1911).

priété géométrique simple des mesures faites sur divers mélanges.

Considérons trois droites L, L', L'' , perpendiculaires à un plan de référence (plan des xy , par exemple). Suivant les trois droites choisies, nous porterons les pouvoirs rotatoires spécifiques relatifs à trois longueurs d'onde $\lambda\lambda'\lambda''$.

Repérons les traces de $LL'L''$ par les coordonnées $xy, x'y', x''y''$. Pour l'un des constituants (n^0 1) du mélange, nous avons pour $\lambda\lambda'\lambda''$ trois pouvoirs rotatoires spécifiques que nous désignerons z_1, z'_1, z''_1 . Ces trois valeurs portées sur $LL'L''$ définissent dans l'espace un plan P_1 qui caractérise notre constituant. L'équation de ce plan sera :

$$P_1 = \begin{vmatrix} X & Y & Z & 1 \\ x & y & z_1 & 1 \\ x' & y' & z'_1 & 1 \\ x'' & y'' & z''_1 & 1 \end{vmatrix} = 0,$$

XYZ étant les coordonnées courantes. En développant P_1 suivant la colonne des z nous aurons une équation :

$$P_1 = Z\delta - z_1\delta' + z'_1\delta'' - z''_1\delta''' = 0$$

les δ étant les mineurs correspondants. Pour les deux autres constituants nous aurions de même :

$$P_2 = Z\delta - z_2\delta' + z'_2\delta'' - z''_2\delta''' = 0$$

$$P_3 = Z\delta - z_3\delta' + z'_3\delta'' - z''_3\delta''' = 0.$$

Envisageons maintenant un mélange des constituants 1, 2, 3, avec les titres $\tau_1\tau_2\tau_3$ ($\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 = 1$). On voit de suite que l'équation $P = \tau_1P_1 + \tau_2P_2 + \tau_3P_3 = 0$ n'est autre que l'équation du plan caractéristique du mélange ternaire. L'existence de cette dernière relation établit que le plan P passe par le point commun aux trois plans $P_1P_2P_3$, donc les fais-

ceaux de plans relatifs à des mélanges de trois corps passent par un même point.

Une démonstration analogue relative à des mélanges binaires aboutit à une propriété semblable pour des faisceaux de droites obtenues à l'aide de mesures faites pour deux radiations différentes. Cette dernière propriété graphique a été indiquée par Darmois ⁽¹⁾ et utilisée dans de nombreuses recherches. Pour un mélange binaire, le procédé graphique est plus commode que le calcul, mais c'est l'inverse pour un mélange ternaire.

Remarques. — Nous devons bien noter que les procédés d'étude précédents n'ont de valeur que si les *dispersions des constituants sont distinctes*. Si nous vérifions l'hypothèse de l'existence d'un mélange ternaire par exemple, nous ne pouvons pas affirmer que le mélange *ne renferme que trois corps*. Il pourrait, par exemple, renfermer un quatrième constituant en proportion fixe, ou bien avoir d'autres corps ayant les mêmes dispersions que les constituants envisagés.

Ces réserves faites, de telles possibilités seront, en général, assez improbables *à priori*.

2. Recherche du nombre de constituants.

Voyons si les mesures faites sur divers mélanges déterminés vérifient l'hypothèse de trois constituants par exemple.

Prenons le cas de mesures des pouvoirs rotatoires spécifiques. Pour les trois longueurs d'onde $\lambda\lambda'\lambda''$ et pour quatre mélanges nous formons le déterminant suivant :

$$D_3 = \begin{vmatrix} (\alpha_1 - \alpha_4) & (\alpha_2 - \alpha_4) & (\alpha_3 - \alpha_4) \\ (\alpha'_1 - \alpha'_4) & (\alpha'_2 - \alpha'_4) & (\alpha'_3 - \alpha'_4) \\ (\alpha''_1 - \alpha''_4) & (\alpha''_2 - \alpha''_4) & (\alpha''_3 - \alpha''_4) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda \\ \lambda' \\ \lambda'' \end{vmatrix}$$

(1) DARMOIS, *Ann. de Phys. et Chim.* 8^e série, t. XXII (1911).

il est évident que si les mineurs sont nuls ou presque nuls, la relation $D_3 = 0$ sera vérifiée aux erreurs près, ceci arrivera si l'on a : $\frac{\alpha_1 - \alpha_4}{\alpha_2 - \alpha_4} = \frac{\alpha'_1 - \alpha'_4}{\alpha'_2 - \alpha'_4} \dots$. C'est-à-dire que la relation de Darmois *ne devra pas être vérifiée* pour que le critérium $D_3 = 0$ soit valable.

Nous ferons donc les diverses combinaisons possibles à partir de nos mesures (au total $C_4^3 = 4$ combinaisons) pour nous assurer que la relation caractéristique d'un mélange binaire n'est pas vérifiée, alors seulement nous serons en droit de nous servir des valeurs numériques pour l'hypothèse de trois constituants. Pour un mélange plus complexe on voit par récurrence la marche à suivre.

Choix des longueurs d'onde d'observation.

Il y a un intérêt évident à choisir les longueurs d'onde d'observation les plus différentes possibles dans le domaine spectral étudié.

Pour le spectre visible, il sera bon de choisir une raie dans le rouge, une dans le vert ou le bleu et la troisième dans l'indigo.

3. Marge d'erreur permise.

Dans les écritures précédentes les α désignaient les pouvoirs rotatoires *spécifiques*. Dorénavant, nous les représenterons par $[\alpha]$ suivant l'usage, α désignera l'angle de rotation du plan de polarisation que fournit l'expérience.

Lors de la détermination d'un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha] = \frac{\alpha v}{l p}$ (v volume de la solution, p poids de la substance active, l longueur de la cuve) les erreurs sur v , p et l seront, en général, négligeables vis-à-vis des erreurs de lecture ainsi que nous verrons plus loin.

En nous limitant aux seules erreurs de lecture sur les rotations et posant $n = \frac{|\alpha| - |\alpha'|}{|\alpha'| - |\alpha|''}$ nous avons :

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{|\alpha| (|\alpha'| - |\alpha|'') \frac{\Delta \alpha}{\alpha} + \alpha' (x - x'') \frac{\Delta \alpha'}{\alpha'} + \alpha'' (x - x') \frac{\Delta \alpha''}{\alpha''}}{(|\alpha| - |\alpha'|) (|\alpha'| - |\alpha|'')}$$

pour le calcul d'erreur dans le cas de la relation de Darrois.

Pour la vérification de l'hypothèse d'un mélange ternaire, la relation $D_3 = 0$ sera satisfaite si le rapport des termes positifs σ et négatifs σ' du développement est égal à l'unité.

Soit $m = \frac{\sigma}{\sigma'}$, ce rapport. Si $D_3 = 0$, $m = \frac{\sigma}{\sigma'} = 1$:

d'où :

$$D_3 = \begin{vmatrix} |\alpha_1 - \alpha_4| & |\alpha_2 - \alpha_4| & |\alpha_3 - \alpha_4| \\ |\alpha_1' - \alpha_4'| & |\alpha_2' - \alpha_4'| & |\alpha_3' - \alpha_4'| \\ \alpha_1'' - \alpha_4'' & \alpha_2'' - \alpha_4'' & \alpha_3'' - \alpha_4'' \end{vmatrix}$$

$$m = \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{\left\{ \begin{aligned} & (|\alpha_1 - \alpha_4|)(\alpha_2' - \alpha_4')(\alpha_3'' - \alpha_4'') \\ & + (|\alpha_1' - \alpha_4'|)(\alpha_2'' - \alpha_4'')(\alpha_3 - \alpha_4) \\ & + (|\alpha_1'' - \alpha_4''|)(\alpha_2 - \alpha_4)(\alpha_3' - \alpha_4') \end{aligned} \right\}}{\left\{ \begin{aligned} & (|\alpha_1'' - \alpha_4''|)(\alpha_2' - \alpha_4')(\alpha_3 - \alpha_4) \\ & + (|\alpha_1' - \alpha_4'|)(\alpha_2 - \alpha_4)(\alpha_3'' - \alpha_4'') \\ & + (|\alpha_1 - \alpha_4|)(\alpha_2'' - \alpha_4'')(\alpha_3' - \alpha_4') \end{aligned} \right\}}$$

nous aurons comme erreur relative sur m :

$$\frac{dm}{m} = \frac{1}{m} \sum_9 \frac{\partial m}{\partial (|\alpha_1 - \alpha_4|)} d(|\alpha_1 - \alpha_4|)$$

$$= \frac{1}{m} \sum_9 \frac{\sigma' \frac{\partial \sigma}{\partial (x_1 - x_4)} - \sigma \frac{\partial \sigma'}{\partial (x_1 - x_4)}}{\sigma^2} d(x_1 - x_4),$$

la somme Σ étant étendue aux neuf éléments du déterminant,

Si m est très voisin de l'unité, ceci équivaut à :

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{1}{\sigma} \sum_9 [(\alpha'_2 - \alpha'_4)(\alpha''_3 - \alpha''_4) - (\alpha''_2 - \alpha''_4)(\alpha'_3 - \alpha'_4)] \left(\frac{|\alpha_1|}{\alpha_1} \Delta \alpha_1 + \frac{|\alpha_4|}{\alpha_4} \Delta \alpha_4 \right)$$

en introduisant les erreurs de lecture $\Delta \alpha_1$ et $\Delta \alpha_4$.

En dehors de l'examen montrant si l'accord a lieu aux erreurs près, on peut se demander dans quelle mesure un critérium tel que $\frac{\sigma}{\sigma'} = 1$ est sensible à un écart accidentel de l'un quelconque des termes du déterminant (sensibilité du critère). Cette sensibilité sera d'autant plus grande que les produits $(|\alpha_1| - |\alpha_4|)(\alpha'_2 - \alpha'_4)(\alpha''_3 - \alpha''_4)$, seront les plus différents les uns des autres. Nous indiquerons, le cas échéant, l'écart qui suffirait à empêcher un accord numérique aux erreurs près.

Au cas d'un plus grand nombre de constituants on généraliserait sans difficulté les relations précédentes.

4. — Appareils de mesure et mode opératoire.

Les déterminations de pouvoirs rotatoires ont été faites à l'aide d'un polarimètre ⁽¹⁾ construit par la maison Jobin. Cet appareil comprend un séparateur de radiations (prisme à déviation constante de Broca), construit selon les données de Bruhat. Le polarimètre est à prismes de Glazebrook. Le dispositif à pénombre (prisme de Lippich), a été remplacé selon mes indications, par une lame de spath parallèle. Le faisceau extraordinaire dont l'azimut de vibration forme un angle réglable avec celui du faisceau polarisé est seul transmis, le faisceau ordinaire est rejeté latéralement et absorbé.

⁽¹⁾ L'achat de cet appareil a pu être fait grâce à une subvention de la Caisse des Recherches. J'exprime ici toute ma gratitude pour cette donation.

L'analyseur, solidaire d'un disque gradué permet de faire des lectures au 1/50 de degré.

En ce qui concerne les meilleures conditions à réaliser relativement à l'angle de pénombre et à l'éclat de la source, on trouvera une discussion détaillée dans les thèses de Chaumont et de Bruhat ⁽¹⁾.

La cuve polarimétrique était munie d'un manchon permettant d'assurer une circulation d'eau. La température était maintenue constante à 0,1 ou 0,2 degré près.

Sources de lumière.

Les mesures ont été faites à l'aide des radiations de l'arc au mercure et des radiations d'arc flamme.

L'arc au mercure employé était celui construit selon les indications de M. Cotton. Avec ce brûleur on peut recevoir la lumière de l'arc émise suivant sa longueur (d'où un éclat élevé) à travers une fenêtre mince de quartz qui n'est pas aussi chauffée que les autres parties de l'appareil et qui ne se dévitriifie pas. La partie utilisée de l'arc présente un éclat qui atteint facilement 4 fois celui des arcs analogues ⁽²⁾.

De plus, le faisceau reste bien centré, ce qui est important pour les mesures. Les radiations utilisées étaient alors les suivantes :

$$\lambda \begin{cases} 5\,770 \text{ Å}, & \lambda = 5\,460 \text{ Å} \quad \text{et} \quad \lambda = 4\,358 \text{ Å} \\ 5\,790 \text{ Å}. \end{cases}$$

Le doublet jaune est employé en bloc.

Les arcs flammes employés étaient ceux du sodium et ceux du lithium. On obtient un bon arc sodé en forant le charbon positif d'un arc à charbon et en y plaçant un mor-

⁽¹⁾ BRUHAT, *Annales de Phys.*, t. III, p. 242, 1915; CHAUMONT, *Annales de Phys.*, t. 4, p. 61, 1915 et t. 5, p. 17, 1916.

⁽²⁾ Voir pour plus de détails la communication de M. COTTON, Société de Physique, 4 février 1927.

ceau de verre. En ce qui concerne l'arc au lithium, les meilleurs résultats ont été obtenus en forant le charbon positif et en le garnissant de carbonate de lithium en poudre. On a ainsi les radiations :

$$\lambda = 6\,708 \text{ \AA}, \quad \lambda = 6\,203 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \lambda = 4\,602 \text{ \AA},$$

qui sont particulièrement intenses lorsque le courant est de 15 à 20 A. L'inconvénient de cet arc est son manque de stabilité ; on peut y remédier en partie en mettant en circuit une résistance aussi élevée que possible et une forte self à noyau de fer.

Un aide projette l'image de l'arc sur la fente du monochromateur en ayant soin que les charbons ne donnent pas de spectre continu gênant à l'endroit du petit spectre discontinu de l'arc flamme.

Les mesures faites avec ces arcs flamme sont moins précises que celles faites avec l'arc au mercure, car le centrage du faisceau ne reste pas aussi constant. Au cas où la substance étudiée présente un pouvoir rotatoire et une dispersion élevés, il est bon d'interposer un verre coloré entre la source et le monochromateur, car l'on peut être gêné par la lumière parasite due à la diffusion des prismes et des lentilles du monochromateur.

Fioles jaugées.

J'ai employé des fioles jaugées de 50 cm³ à col étroit (6 mm. de diamètre) ; de cette manière les écarts que l'on peut avoir entre la position du ménisque et le repère n'entraînent que des erreurs infimes de l'ordre du 6/10 000 sur la connaissance du volume de la solution. Les volumes des fioles ont été déterminés de manière très précise.

Les pesées de corps actifs examinés ont été faites à l'aide d'une balance de Curie à 0 g. 0002 près. Dans ces conditions, et avec les rotations obtenues, les erreurs sur la valeur du pouvoir rotatoire spécifique provenaient, en règle générale, des erreurs de lecture des rotations.

CHAPITRE II

1. — L'acide tartrique.

L'acide tartrique, étudié par Biot (1), a fait l'objet d'un nombre important de recherches. Biot remarqua les variations de pouvoir rotatoire des solutions aqueuses en fonction de leur concentration. La dispersion des solutions, plus faible que ne l'exigerait la formule en $\frac{A}{\lambda^2}$, peut devenir nettement anormale dans le spectre visible. Arndtsen (2), en étudiant les solutions aqueuses pour diverses radiations, a été conduit à une relation linéaire entre le pouvoir rotatoire et la concentration de l'acide tartrique. Gernez (3) étudia systématiquement l'influence de différents corps (urée, formamide, dérivés tungstiques, molybdiques) qui conduisent à des accroissements de pouvoirs rotatoires parfois très considérables. Outre ces observations, nous devons également signaler celles de différents auteurs : Wendell (4), Lepeschkine (5), Winther (6), Leidie (7), Thomsen (8), Przibram (9), Long (10), qui précisent les observations antérieures ou étudient l'influence des carbures ; Blath (11), Walden (12), Rosenheim et Itzig (13), étudient respectivement l'influence de l'acide borique, des sels d'urane et de la glucine ; Grossmann (14) l'influence des acides ; Bruhat (15) reprend l'étude de l'acide fondu et amené en surfusion, en opérant à diverses températures, cet auteur obtient un faisceau de courbes de dispersion qui est comparé avec celui des solutions étudiées par Arndtsen. Bruhat observe une « analogie » entre les deux faisceaux de courbes et suppose que l'origine des anomalies réside dans l'existence des deux variétés actives

d'Arndtsen, l'une dextrogyre et l'autre fortement lévogyre, celle-ci pouvant être un polymère.

Si l'analogie trouvée par Bruhat est certaine, il est bon de remarquer que plusieurs courbes des deux faisceaux se coupent entre elles. Ceci ne doit pas avoir lieu si l'on a bien affaire à un faisceau de courbes de mélanges binaires. On ne saurait donc relier entre eux les deux faisceaux de courbes de dispersion par la seule hypothèse d'un mélange de deux variétés actives conservant leurs activités de manière bien stable.

R. de Mallemann (16) étudie l'influence des sels d'acides forts sur le pouvoir rotatoire des solutions aqueuses d'acide tartrique. En mettant à profit une remarque de Pasteur (17), il montre la forte inversion du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique droit dans les solutions aqueuses des chlorures et nitrates alcalins et alcalino-terreux, les chlorures de magnésium et de zinc, le sulfate de sodium et le bromure de calcium. Clough (18) avait antérieurement noté l'inversion due aux sels de baryum.

Les mesures de de Mallemann lui permettent de relier entre elles les valeurs des pouvoirs rotatoires au moyen de l'explication simple proposée par Arndtsen. Il signale l'influence particulièrement grande du chlorure de calcium, grâce auquel le pouvoir rotatoire peut prendre des valeurs $[\alpha_j] = -45$ et $[\alpha_i] = -100$ environ. Longchambon (19) compare le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique à l'état cristallin à celui des solutions. Il fait l'hypothèse que l'acide fortement gauche d'Arndtsen est l'acide *tel qu'il existe dans le cristal*.

Nous appellerons, avec Longchambon, acide α cette forme lévogyre limite. Du côté des valeurs dextrogyres, la valeur extrême en solution aqueuse est $[\alpha_j] = +15$ et une dispersion $\frac{[\alpha_i]}{[\alpha_j]} = 1,3$. Longchambon propose de désigner par

acide β ce dernier corps, qu'il considère comme l'acide dextrogyre, aux dépens duquel l'acide α se formerait.

Th. Lowry et Austin (20) critiquent cette conclusion, en se basant sur le fait suivant : la dispersion de ces solutions aqueuses est plus petite que celle exigée par la loi de Biot.

D'après la position des bandes d'absorption, il ne paraît guère possible d'admettre que la forme dextrogyre pure β puisse avoir une dispersion plus petite que celle donnée par la loi en $\frac{A}{\lambda^2}$ qui fournirait $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \left(\frac{5780}{4358} \right)^2 = 1,76$.

Nous verrons plus loin que l'on peut rattacher au diagramme d'un mélange binaire des valeurs de pouvoirs rotatoires plus élevées que celles des solutions de limite $[\alpha]_{5780} = 15^0$. Dans le cas de solutions aqueuses plus diluées, il est possible d'augmenter cette valeur. Pour des solutions à 0,25 o/o, on a $[\alpha]_{5780} = 19^08$ [mesures de Bruhat et Pauthenier (21)], Bremer (22) et de Mallemann ont remarqué que, pour les grandes dilutions, la relation linéaire d'Arndtsen entre le pouvoir rotatoire et la concentration de la solution cesse d'être vérifiée. Il semble naturel d'interpréter, avec de Mallemann, cette nouvelle loi de variation comme due à l'apparition des ions tartriques.

Selon cet ordre d'idée, et à la suite d'une étude semblable faite par Mlle Liquier sur l'asparagine, Vlès et Vellinger (23) ont mesuré les pouvoirs rotatoires de l'acide tartrique en fonction du p_H de la solution. Ils ont trouvé que le pouvoir rotatoire est bien représenté par la formule suivante déduite de la théorie classique de la dissociation des acides bibasiques :

$$[\alpha] = \frac{[\alpha]_1}{1 + \frac{K_1}{H} + \frac{K_1 K_2}{H^2}} + \frac{[\alpha]_2}{1 + \frac{H}{K_1} + \frac{K_2}{H}} + \frac{[\alpha]_3}{1 + \frac{H}{K_2} + \frac{H^2}{K_1 K_2}}.$$

Dans cette relation, $[\alpha]_1$, $[\alpha]_2$, $[\alpha]_3$ sont les pouvoirs rotatoires moléculaires « de la molécule neutre » et des ions

mono- et divalents ; K_1 et K_2 les constantes de dissociation, et H la concentration en ions H .

Vlès et Vellingner en déduisent $[\alpha]_1 = 0,200$, $[\alpha]_2 = 0,59$ et $[\alpha]_3 = 0,611$, dans le système d'unités suivant : unité de concentration, la molécule-gramme par litre ; unité d'épaisseur, le centimètre ; unité d'angle, le degré.

Avec la définition usuelle admise depuis Biot, ceci correspond aux valeurs spécifiques :

$$[\alpha]_1' = 13^{\circ}3, \quad [\alpha]_2' = 39^{\circ}3, \quad [\alpha]_3' = 40^{\circ}7$$

pour les pouvoirs rotatoires de la molécule neutre et des ions mono- et divalents ($\lambda = 5780 \text{ \AA}$).

Récemment, Vellingner (23) abordant l'étude de la dispersion trouve qu'en milieu alcalin (donc très ionisé) les pouvoirs rotatoires de l'acide tartrique vérifient le diagramme de Darmois, ce qui exige que dans le domaine spectral utilisé la dispersion de l'acide et de ses ions soit la même. Il ne faudrait pas conclure de cette étude que les ions tartriques ont des activités dextrogyres indépendantes du milieu. De Mallemann a observé, en effet, que le tartrate acide droit de sodium est fortement *lévogyre* en solution riche en CaCl_2 . On ne saurait donc invoquer *seulement* l'ionisation possible des solutions tartriques pour rendre compte des anomalies observées.

Les différents travaux examinés mettent en lumière l'origine d'une partie des anomalies de l'acide tartrique. Un autre groupe d'anomalies a été étudié par Biot et par Gernez dans leurs études de l'action des dérivés boriques, molybdiques et tungstiques. L'action de ces composés, qui se traduit par des accroissements parfois énormes des pouvoirs rotatoires, ne peut cadrer avec l'hypothèse d'Arndtsen.

Biot et Gernez imaginaient l'existence d'associations moléculaires. Gernez donnait même des formules déterminées. Dans le cas de l'acide malique qui présente de fortes ana-

logies avec l'acide tartrique. Darmois (24) réussit à isoler des composés molybdomaliques et boromaliques définis. Dans le cas de l'acide tartrique et malgré de nombreux essais aucun composé n'a pu être isolé.

La possibilité qu'il y a de rendre compte d'une partie des anomalies de l'acide tartrique par l'hypothèse de deux corps à propriétés indépendantes des réactifs, le caractère normal des cryoscopies me firent envisager l'origine des anomalies dans des *changements de structure de la molécule active*.

Dans cette manière de voir, les molécules voisines (solutions) ou associées auraient pour rôle principal de rendre plus ou moins probable telle configuration ou telle autre de la molécule active. En sorte que tout paraîtrait se passer comme si l'on avait affaire à un mélange en proportions variables de plusieurs corps à caractères optiques différents. Dans un but de simplification nous avons éliminé les réactifs présentant une bande d'absorption dans l'intervalle spectral étudié. C'est, en effet, pour les longueurs d'onde d'absorption que l'influence du solvant serait maxima, dans le cas où ses molécules prendraient une activité « induite » due au voisinage du corps actif dissous.

2. — Etude expérimentale des pouvoirs rotatoires de l'acide tartrique.

Nos expériences ont porté sur l'acide droit, qui est le plus répandu et qui est facile à obtenir industriellement avec une grande pureté. L'acide tartrique de la maison Poulenc, suffisamment pur était pulvérisé et soigneusement desséché. Dans ce qui suit, nous désignerons par les lettres suivantes les radiations utilisées :

	R(Li)	O(Li)	D(Na)	J(Hg)	V(Hg)	B(Li)	I(Hg)
(en Å)	6708	6103	5893	5780	5461	4602	4358

Nous désignerons par α les rotations correspondantes exprimées en degrés, et par $[\alpha]$, le pouvoir rotatoire spécifique. Les mesures ont été faites en observant les précautions indiquées au chapitre relatif aux appareils et aux méthodes de mesures.

*Pouvoirs rotatoires de l'acide tartrique droit
dans différents solvants.*

1° Solution aqueuse en présence de chlorure de calcium.
Volume de la solution : $V = 50 \text{ cm}^3$; épaisseur d'observation : $l = 40 \text{ cm.}$; poids d'acide tartrique : $p = 5,017 \text{ g.}$; température : $t = 19^\circ \text{C.}$

λ	R	O	D	J	V	B	I
	(6708)	(6103)	(5893)	(5780)	(5461)	(4602)	(4358)
α	- 6,89°	- 8,70	- 9,55	- 10,07	- 11,75	- 18,65	- 23,55
$[\alpha]$	- 17,16°	- 21,67	- 23,79	- 25,08	- 29,27	- 48,95	- 58,67

2° Solution aqueuse d'acide tartrique :

$V = 50$; $l = 40$; $p = 10,000$; $t = 19$.

λ	R	O	D	J	V	B	I
α	8,12	9,25	9,76	10,00	10,66	11,58	10,84
$[\alpha]$	10,15	11,56	12,20	12,50	13,32	14,47	13,55

3° Solution aqueuse saturée d'urée et acide tartrique :

$V = 50$; $l = 40$; $p = 4,988$; $t = 19$.

λ	R	O	D	J	V	B	I
α	8,26	9,81	10,47	10,88	11,95	15,45	16,45
$[\alpha]$	20,69	24,58	26,23	27,26	29,94	38,71	41,22

4° Solution d'acide tartrique dans l'acide sulfurique à 66°Bé :

$V = 50$; $l = 40$; $p = 4,8317$.

λ	R	O	D	J	V	B	I
α	7,95	9,48	10,17	10,55	11,74	15,55	16,91
$[\alpha]$	20,57	24,52	26,31	27,29	30,37	40,23	43,75

5° Solution aqueuse d'acide tartrique en présence d'acide borique (4,031 g.) :

$$V = 50; l = 40; p = 2,987.$$

λ	R	O	D	J	V	B	I
α	9,04	10,96	11,81	12,29	13,86	20,03	22,51
$[\alpha]$	33,52	40,64	43,79	45,57	51,41	74,28	83,48

6° Solution aqueuse d'acide tartrique en présence de tungstate de soude (0,97 g.) et d'un excès d'acide chlorhydrique :

$$V = 50; l = 40; p = 3,000.$$

λ	R	O	D	J	V	B	I
α	9,29	11,11	12,00	12,47	14,10	20,39	23,00
$[\alpha]$	38,71	46,29	50,00	51,95	58,75	84,95	95,83

7° Solution aqueuse d'acide tartrique en présence de molybdate de soude (2,221 g.) et d'un excès d'acide chlorhydrique :

$$V = 50; l = 40; p = 3,110.$$

λ	R	O	D	J	V	B	I
α	36,44	45,14	49,14	51,62	59,52	94,66	112,04
$[\alpha]$	146,4	181,4	197,5	207,4	239,2	380,4	450,3

8° Solution aqueuse d'acide tartrique en présence de molybdate de soude (1,505 g.) :

$$V = 50; l = 40; p = 5,9936.$$

λ	R	O	D	J	V	B	I
α	31,89	38,16	41,40	43,32	49,55	75,87	87,66
$[\alpha]$	66,50	79,58	86,34	90,34	103,33	158,2	182,8

9° Solution aqueuse d'acide tartrique en présence de molybdate de soude (2,5077 g.) :

$$V = 50; l = 40; p = 1,5007.$$

λ	R	O	D	J	V	B	I
α	45,34	56,86	62,31	65,38	76,34	126,88	152,63
$[\alpha]$	377,6	473,6	519,0	544,0	635,8	1056,8	1271,3

10° Solution aqueuse d'acide tartrique en présence de tungstate de soude (3,696 g.) :

$$V = 50; l = 40; p = 1,9645.$$

λ	R	O	D	J	V	B	I
α	31,54	38,97	41,36	44,36	50,82	78,78	91,66
$[\alpha]$	201,9	247,9	263,1	282,2	323,3	501,2	583,2

3. — Discussion des résultats numériques précédents.

Nous pouvons voir, en faisant le diagramme de Darmais pour les radiations J(5780 Å) et I(4358 Å), par exemple, que les trois droites relatives aux solutions n° 1 (eau et CaCl²), n° 2 (eau), et n° 3 (solution aqueuse d'urée) passent par un même point. Ce résultat se trouve confirmé par un examen plus précis.

Appliquons la règle relative à un mélange binaire; nous obtenons les rapports suivants :

$$n = \frac{[\alpha]_{\text{urée}} - [\alpha]_{\text{H}_2\text{O}}}{[\alpha]_{\text{urée}} - [\alpha]_{\text{CaCl}_2}} \quad \begin{array}{ccccccc} \lambda & R & O & D & J & V & B & I \\ 0,279 & 0,281 & 0,280 & 0,282 & 0,280 & 0,276 & 0,277 \end{array}$$

Voyons si les écarts présentés entre ces rapports peuvent s'expliquer par des erreurs de lecture.

En adoptant pour $\Delta\alpha$, erreur possible de lecture, la valeur 0,05°, nous avons, pour les deux radiations O et I, par exemple :

$$\begin{array}{cc} O & I \\ n = 0,281 \pm 0,0039 & 0,277 \pm 0,0017 \end{array}$$

Les écarts sont donc explicables à partir des erreurs de mesure. La courbe de dispersion en solution uréique appartient donc au faisceau de courbes relatives aux deux consti-

tuants d'Arndtsen (acides α et β). L'acide β pur a donc certainement une dispersion $\frac{\alpha_1}{\alpha_j} \geq 1,51$ avec $[\alpha]_j \geq 27^\circ$.

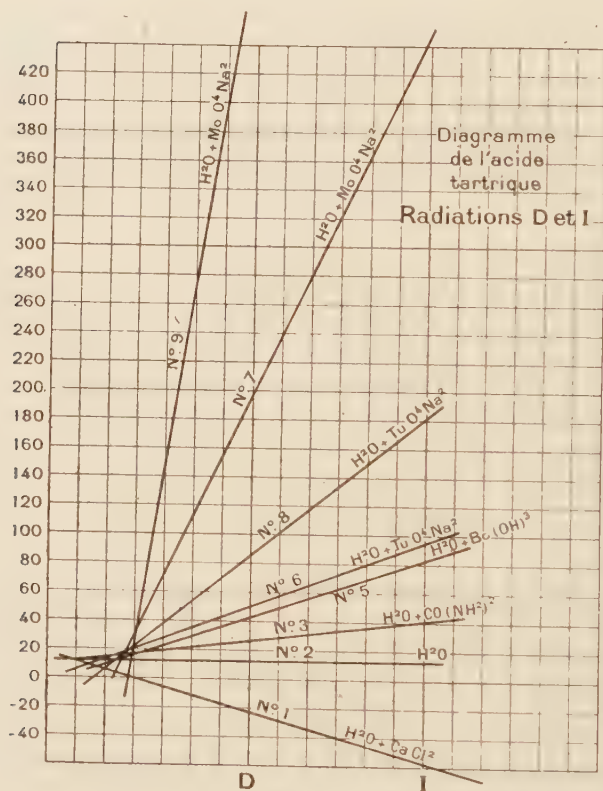


Fig. 2.

Conformément aux remarques de Lowry et Austin, les solutions aqueuses étendues ne renferment pas le constituant β pur.

En ce qui concerne la solution sulfurique, le même examen donne les résultats suivants :

$$n = \frac{[\alpha]_{\text{SO}_4\text{H}^2} - [\alpha]_{\text{CaCl}^2}}{[\alpha]_{\text{H}_2\text{O}} - [\alpha]_{\text{CaCl}^2}} \quad \begin{array}{cccccc} \lambda & \text{R} & \text{O} & \text{D} & \text{J} & \text{V} & \text{B} & \text{I} \\ 1,381 & 1,390 & 1,392 & 1,393 & 1,400 & 1,406 & 1,418 \end{array}$$

Il y a là une variation systématique qui dépasse la marge permise par les erreurs de lecture. On trouve, en effet, par application des formules précédentes :

$$n = 1,390 \pm 0,009 \quad 1,418 \pm 0,0037$$

Bien que l'écart soit petit, il ressort nettement que l'on ne peut rattacher de manière rigoureuse la courbe de dispersion de la solution sulfurique au faisceau des deux constituants d'Arndtsen.

Dans le cas des solutions renfermant les dérivés tungstiques, molybdique et borique, les écarts deviennent encore plus grands entre les valeurs des rapports.

Considérons, par exemple, les solutions renfermant du tungstate de soude (n° 10), du molybdate de soude (n° 9), les solutions aqueuses (n° 2) et renfermant du chlorure de calcium (n° 1).

On en déduit les rapports suivants :

	R	O	V	B	I
$\frac{[\alpha]_9 - [\alpha]_1}{[\alpha]_2 - [\alpha]_1}$	14,5	14,9	15,6	17,4	18,4
$\frac{[\alpha]_{10} - [\alpha]_1}{[\alpha]_2 - [\alpha]_1}$	8,03	8,07	8,25	8,67	8,90
$\frac{[\alpha]_9 - [\alpha]_1}{[\alpha]_{10} - [\alpha]_1}$	1,80	1,84	1,89	2,00	2,07
$\frac{[\alpha]_9 - [\alpha]_{10}}{[\alpha]_{10} - [\alpha]_2}$	0,91	0,954	1,00	1,14	1,21

On verrait sans peine que, dans les exemples précédents, les écarts permis entre les valeurs des rapports d'une même ligne sont inférieurs à 10/0, en supposant des erreurs possibles de lecture de 0,05°. L'hypothèse que deux constituants (α et β par exemple) sont la cause de ces changements de

pouvoirs rotatoires est donc à rejeter, et nous sommes autorisés à nous servir des valeurs précédentes pour essayer l'hypothèse de trois formes actives. Ceci nous conduit à former le déterminant suivant, pour les trois radiations O, V, I, par exemple :

O	495,27	269,63	33,23
V	665,12	352,63	42,59
I	1329,97	641,89	72,22

Pour vérifier s'il est nul nous allons, conformément à ce que nous avons vu précédemment, former le rapport des termes σ positifs et σ' négatifs du développement et voir si $\frac{\sigma}{\sigma'} = 1$.

Le calcul fourait :

$$m = \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{126130 + 141871 + 152727}{155842 + 129514 + 135388} = \frac{420728}{420744} = 0,99993.$$

On trouve aussi $\frac{\Delta m}{m} = 0,0010$, en prenant $\Delta\alpha = 0,05^\circ$. On a donc $\frac{\sigma}{\sigma'} = 0,99993 \pm 0,0010$. La relation $\frac{\sigma}{\sigma'} = 1$ est donc bien vérifiée aux erreurs près avec une bonne approximation. Un écart de 5° sur la valeur 352,6 (2^e ligne, 2^e colonne) suffirait à donner au rapport $\frac{\sigma}{\sigma'}$ une valeur nettement en dehors de la marge d'erreur calculée. Le critérium serait donc assez sensible à des écarts numériques relativement petits.

On peut encore former le déterminant relatif aux trois radiations O, B, I. Nous avons ainsi :

$$m = \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{196769 + 235859 + 227422}{243127 + 215322 + 201619} = \frac{660050}{660068} = 0,99997.$$

L'écart permis par les erreurs expérimentales admises est beaucoup plus élevé que l'écart de $\frac{\sigma}{\sigma'}$ avec l'unité $\frac{\Delta m}{m}$ est environ 0,0010.

Prenons encore les trois radiations R, V et I qui donnent les écarts maxima dans l'hypothèse d'un mélange binaire, il vient :

R	394,76	219,06	27,31
V	665,12	352,63	42,53
I	1329,97	641,89	72,22

d'où :

$$\frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{100534 + 116595 + 124083}{128079 + 105224 + 107922} = \frac{341212}{341225} = 0,99997.$$

Le calcul d'erreur donne $\frac{\sigma}{\sigma'} = 0,99997 \pm 0,006$; $\frac{\sigma}{\sigma'} = 1$ aux erreurs près. Un écart de 3,5⁰ sur la valeur 352 (2^e ligne, 2^e colonne) suffit à donner au rapport $\frac{\sigma}{\sigma'}$ une valeur en dehors de la marge d'erreur. Cette dernière vérification de l'hypothèse d'un mélange ternaire serait donc sensible à de petits écarts numériques à partir des valeurs observées. Les vérifications précédentes subsistent si l'une des solutions est rendue fortement acide par addition d'acide chlorhydrique, par exemple.

Prenons les solutions suivantes : n^o 9, n^o 6, n^o 2 et n^o 1.

D'où le tableau :

	O	V	B	I
$\frac{[\alpha]_9 - [\alpha]_1}{[\alpha]_6 - [\alpha]_1}$	7,43	7,55	8,25	8,60
$\frac{[\alpha]_9 - [\alpha]_1}{[\alpha]_6 - [\alpha]_1}$	$2,04 \pm 0,014$	2,06	$2,11 \pm 0,0075$	$2,13 \pm 0,006$
$\frac{[\alpha]_9 - [\alpha]_6}{[\alpha]_6 - [\alpha]_1}$	12,3	12,7	13,7	14,2
$\frac{[\alpha]_9 - [\alpha]_1}{[\alpha]_2 - [\alpha]_1}$	14,9	15,6	17,4	18,4

On voit qu'aucune combinaison des courbes de dispersions précédentes ne peut être considérée comme appartenant à un système binaire. En formant le déterminant relatif à un mélange ternaire, on obtient pour les radiations O, V, I :

$$m = \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{3148,35 + 3414,53 + 3852,37}{3893 + 3264,2 + 3259} = \frac{10415,2}{10416,2} = 0,9999.$$

Le calcul d'erreur donne :

$$\frac{\sigma}{\sigma'} = 0,9999 \pm 0,0013, \text{ d'où } \frac{\sigma}{\sigma'} = 1 \text{ aux erreurs près.}$$

Comme autre vérification, prenons les valeurs de pouvoirs rotatoires pour les trois radiations $\lambda = O$, $\lambda = B$, $\lambda = I$.

Nous en déduisons le déterminant :

$$D_3 = \begin{vmatrix} 495,27 & 67,96 & 33,23 \\ 1105,75 & 133,9 & 63,42 \\ 1329,97 & 154,50 & 72,22 \end{vmatrix} \begin{matrix} O \\ B \\ I \end{matrix}$$

d'où :

$$\frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{4789,4 + 5660,4 + 5732,1}{5917,7 + 5427,1 + 4838,7} = \frac{16181,9}{16183,5} = 0,99991.$$

L'accord est satisfaisant. Il suffirait d'un écart de $2,6^\circ$ sur la valeur 133,9 pour que le rapport $\frac{\sigma}{\sigma'}$ diffère de l'unité de $\frac{2}{1000}$, valeur nettement plus grande que l'écart permis par les erreurs expérimentales.

Tout se passe donc comme si l'on avait affaire à un mélange de trois corps actifs, la présence des réactifs tels que le tungstate et le molybdate de soude ou de ces corps en milieu fortement acide semblant avoir pour effet de développer *une* nouvelle forme active, très fortement dextrogyre.

Montrons maintenant que c'est cette nouvelle forme active qui semble se manifester par action de l'acide borique.

Nous avons pour les solutions n° 9, n° 5, n° 2 et n° 1 les rapports suivants :

	R	O	V	B	I
$\frac{[\alpha]_0 - [\alpha]_1}{[\alpha]_2 - [\alpha]_1}$	14,4	14,9	15,6	17,4	18,4
$\frac{[\alpha]_5 - [\alpha]_2}{[\alpha]_3 - [\alpha]_1}$	0,855	0,875	0,895	0,943	0,967
	$\pm 0,015$	$\pm 0,012$	$\pm 0,010$	$\pm 0,006$	$\pm 0,007$
$\frac{[\alpha]_0 - [\alpha]_1}{[\alpha]_5 - [\alpha]_1}$	7,78	7,81	8,24	8,97	9,35
$\frac{[\alpha]_0 - [\alpha]_5}{[\alpha]_5 - [\alpha]_3}$	14,7	14,8	15,3	16,4	16,9

Le désaccord est très net. Les écarts devant ici encore être moindres que 1,6 o/o.

Le déterminant relatif à un mélange ternaire donne pour les radiations O, V, I :

$$m = \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{95569}{95570} = 0,99998.$$

L'accord, excellent, correspond à un écart, vis-à-vis de l'unité, bien inférieur à celui permis par les erreurs de mesure.

Autre vérification. — Pour les radiations $\lambda = O$, $\lambda = B$, $\lambda = I$, nous avons de même :

$$D_3 = \begin{vmatrix} 495,27 & 62,31 & 33,23 \\ 1105,75 & 123,23 & 63,42 \\ 1329,97 & 142,15 & 72,22 \end{vmatrix}$$

d'où :

$$m = \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{4407,7 + 5226,8 + 5255,6}{5445 + 4976 + 4465} = \frac{14890}{14887} = 1,0002 \pm 0,0012.$$

Les trois radiations $\lambda = R$, $\lambda = V$, $\lambda = I$, donnent le déterminant :

$$D_3 = \begin{vmatrix} 394,76 & 50,68 & 27,31 \\ 665,07 & 80,68 & 42,59 \\ 1329,97 & 142,15 & 72,22 \end{vmatrix} \begin{matrix} R \\ V \\ I \end{matrix}$$

d'où :

$$\frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{23001 + 25820 + 28706}{29304 + 24345 + 23893} = \frac{77528}{77542} = 0,9998 \pm 0,0013.$$

(En adoptant toujours la valeur 0,05° comme erreur possible sur les lectures).

Il suffirait d'un écart de 2° sur la valeur 80,68 pour que la valeur de $\frac{\sigma}{\sigma'}$ soit hors de la marge d'erreur précédente.

Montrons maintenant que la nouvelle variété active qui

apparaît avec les réactifs molybdique, tungstique et borique est aussi celle qui apparaît (en quantité moindre) dans la solution sulfurique.

Envisageons les quatre séries suivantes de pouvoirs rotatoires : solutions n° 9, n° 10, n° 4 et n° 1, on en déduit les rapports suivants :

	R	O	V	I
$\frac{[\alpha]_9 - [\alpha]_1}{[\alpha]_4 - [\alpha]_1}$	10,4	10,7	11,1	13,0
$\frac{[\alpha]_{10} - [\alpha]_1}{[\alpha]_4 - [\alpha]_1}$	5,80	$5,83 \pm 0,15$	5,91	$6,27 \pm 0,06$
$\frac{[\alpha]_9 - [\alpha]_1}{[\alpha]_{10} - [\alpha]_1}$	1,80	1,84	1,89	2,07
$\frac{[\alpha]_9 - [\alpha]_{10}}{[\alpha]_{10} - [\alpha]_4}$	0,96	1,00	1,06	1,27

Les rapports sont trop divergents pour que l'on puisse considérer trois des courbes de dispersion comme appartenant à un système binaire.

L'hypothèse de trois constituants actifs conduit au déterminant :

$$D_3 = \begin{vmatrix} 495,27 & 269,63 & 46,19 \\ 665,12 & 352,63 & 59,64 \\ 1329,97 & 641,89 & 102,42 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} O \\ V \\ I \end{vmatrix}$$

d'où :

$$\frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{17887 + 19722 + 21387}{21662 + 18367 + 18962} = \frac{58996}{58991} = 1,000.$$

La concordance est bonne ; la sensibilité de la variation de $\frac{\sigma}{\sigma'}$ suivant les écarts numériques des pouvoirs rotatoires est telle qu'un écart de 4,5° sur 352,6° empêcherait une concordance aux erreurs près.

Autre vérification. — Prenons les trois radiations R, V, I :

$$D_3 = \begin{vmatrix} 394,76 & 219,06 & 37,73 \\ 665,12 & 352,63 & 59,64 \\ 1329,97 & 641,89 & 102,42 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} R \\ V \\ I \end{vmatrix}$$

Nous aurons :

$$\frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{14257 + 10108 + 17375}{17695 + 14922 + 15213} = \frac{47740}{47830} = 0,9981.$$

En adoptant pour les erreurs de lecture $0,05^\circ$, on trouve un écart possible de $\pm 0,0013$; l'accord numérique aurait lieu en adoptant $\Delta\alpha = 0,07^\circ$, valeur qui n'est pas inadmissible, surtout pour les radiations rouge et indigo.

On peut voir, d'autre part, que le rapport $\frac{\sigma}{\sigma'}$ est très sensible à des écarts numériques petits. Ainsi, un écart de $0,3^\circ$ sur $37,73^\circ$ suffirait à donner une concordance numérique à la valeur $0,0013$ près. Nous pouvons donc envisager l'existence de trois formes actives de l'acide tartrique, qui suffisent à expliquer l'ensemble des anomalies optiques précédentes présentées par ce composé.

Ces trois variétés auraient les caractères suivants :

1° Une forme α (Longchambon) ⁽¹⁾ lévogyre, de même structure que la molécule dans le cristal, caractérisée par une activité spécifique $[\alpha]_j \leq -88^\circ$ environ, et de dispersion $\frac{\alpha_1}{\alpha_j}$ comprise entre 2,15 et 2,14.

2° Une forme β , dextrogyre, pour laquelle le diagramme de Darmois indique une dispersion $1,51 < \frac{\alpha_1}{\alpha_j} < 2$ avec $\alpha_j \geq 27^\circ$.

3° Une forme γ , fortement dextrogyre, caractérisée par une activité $[\alpha]_j \geq 544$ et une dispersion $\frac{\alpha_1}{\alpha_j} \geq 2,3$.

Nous allons voir que l'on peut rendre compte des anomalies des éthers tartriques par la même hypothèse que celle que nous avons faite précédemment.

(1) Depuis la rédaction de ce travail une note de LONGCHAMBON, *C. R.*, 183, p. 958, 1926, signale qu'à basse température on peut obtenir dans des solutions renfermant CaCl_2 des activités lévogyres très élevées.

Bibliographie des principaux travaux
relatifs à l'acide tartrique.

1. BIOT, *Ann. de Chim. et Phys.*, s. 3, t. 10, p. 385, 1844.
 2. ARNDTSEN, *Ann. de Chim. et Phys.*, t. 54, 1858, p. 409.
 3. GERNEZ, *C. R.*, t. 104, p. 783 ; t. 105, p. 803 ; t. 106, p. 1527 ;
t. 108, p. 942 ; t. 109, pp. 151 et 769.
 4. WENDELL, *Wied. Ann.*, t. 66, 1898.
 5. LEPESCHKIN, *Ber. Deutsch. Chem. Gesell.*, t. 32, 1899, p. 1180.
 6. WINTHER, *Zts. f. phys. Chem.*, t. 41, 1902, et t. 45, 1903.
 7. LEIDIE, *Zts. f. anal. Chem.*, t. 22, 1883, p. 269.
 8. THOMSEN, *J. prakt. Chem.*, t. 32, 1885, p. 218.
 9. PRZIBRAM, *Mon. f. Chem.*, 488, 1888, et *Deutsch. Chem. Ges.*,
22, 6, 1889.
 10. LONG, *Zts. f. phys. Chem.*, t. 4, 1889, p. 663.
 11. BLASTH, *Chem. Soc.*, t. 75, 1899, p. 722.
 12. WALDEN, *Deutsch. Chem. Gesell.*, t. 30, 1889.
 13. ROSENHEIM et ITZIG, *Deutsch. Chem., Gesell.*, 32, 34, 24,
1889
 14. GROSSMANN, *Optical Rotatory Power*, Londres, 1914.
 15. BRUHAT, *Ann. de Phys.*, t. III, 1915, p. 232.
 16. DE MALLEMANN, *C. R.*, t. 172, 1921 ; t. 173, 1921 ; *Journ. de
Phys.*, s. 6, t. 4, 1923, p. 18.
 17. PASTEUR, *Ann. de Chim. et Phys.*, s. 3, t. 28, 1850, p. 89.
 18. CLOUGH, *Journ. Chem. Soc.*, t. 105, 1914.
 19. L. LONGCHAMON, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1923 ; *C. R.*,
t. 178, 1924, p. 951 ; *C. R.*, t. 183, 1926, p. 958
 20. LOWRY, *Trans. Chem. Soc.*, t. 103, 1913, p. 1062 ; LOWRY et
AUSTIN, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, t. 222, 1922, p. 275 ;
C. R., t. 178, 1924, p. 1902.
 21. BRUHAT et PAUTHENIER, *C. R.*, t. 180, 1925, p. 1018.
 22. BREMER, *Rec. Trav. Pays-Bas*, t. 6, p. 258.
 23. VLÈS et VELLINGER, *C. R.*, t. 180, 1925, p. 743 ; VELLINGER,
C. R., t. 183, 1926, p. 741.
 24. DARMOIS, *Journ. de Physique*, t. 6, 1925, p. 237 et *Journ. de
Chimie et Physique*, t. 23, n° 8, 1926, p. 649 ;
R. LUCAS, *C. R.*, t. 183, 1926, p. 29.
-

CHAPITRE III

Le tartrate de méthyle.

Il était tout indiqué, après les résultats obtenus avec l'acide tartrique, d'envisager les propriétés optiques de ses dérivés. Avec les éthers tartriques, en particulier, nous sommes à l'abri des transformations moléculaires mettant en jeu les groupements fonctionnels acides.

Le tartrate de méthyle a été étudié d'abord par Winther⁽¹⁾ qui observa l'existence de la dispersion rotatoire anormale. L'étude a été reprise par Lowry et Abram⁽²⁾, en employant des radiations monochromatiques et en se servant de solutions concentrées observées sous une grande épaisseur (60 cm.). Nous nous servirons des résultats de ces derniers auteurs, qui se sont placés dans de bonnes conditions pour obtenir des mesures précises.

Pouvoirs rotatoires du tartrate de méthyle dans divers solvants

(Mesures de Lowry et Abram).

λ U. Å	6438	5780	5461	4800	4358
Solution n° 29 dans la pyridine . . .	30,48	37,44	41,6	52,01	
Solution n° 30 dans l'eau.	16,04	19,28	21,17	25,23	27,33
Solution n° 31 dans la formamide. . .	13,41	15,80	16,96	18,74	17,85
Solution n° 33 dans l'acétone	4,67	4,50	4,01	0,87	— 5,05
Ether à 20° (n° 34) . .	2,65	2,05	1,28	— 2,47	— 8,93
Solution n° 35 dans la quinoléine. . .	4,47	3,19	1,73	— 5,24	
Solution n° 36 dans l'anisol.	— 7,20	— 11,00	— 13,80	— 23,68	— 37,08

(1) WINTHER, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 41, 161, 1902; 45, 331, 1903; 52, 200, 1905; 55, 256, 1906.

(2) LOWRY et ABRAM, *Journ. Chem. Soc.*, 107, II, 1187, 1915.

Les auteurs proposent les formules de dispersion suivantes (λ exprimé en μ) :

$$\text{Solution n}^{\circ} 29 : [\alpha] = \frac{19,448}{\lambda^2 - 0,030} - \frac{6,683}{\lambda^2 - 0,082}.$$

$$\text{Solution n}^{\circ} 30 : [\alpha] = \frac{17,145}{\lambda^2 - 0,030} - \frac{9,979}{\lambda^2 - 0,065}.$$

$$\text{Ether n}^{\circ} 34 : [\alpha] = \frac{22,576}{\lambda^2 - 0,030} - \frac{20,079}{\lambda^2 - 0,056}.$$

$$\text{Solution n}^{\circ} 35 : [\alpha] = \frac{37,555}{\lambda^2 - 0,030} - \frac{33,211}{\lambda^2 - 0,058}.$$

$$\text{Solution n}^{\circ} 36 : [\alpha] = \frac{42,828}{\lambda^2 - 0,030} - \frac{43,581}{\lambda^2 - 0,047}.$$

Remarquons l'action importante des dissolvants, à rapprocher des variations notables de pouvoir rotatoire de l'acide tartrique. Nous avons reproduit les formules données par les auteurs pour rendre compte des dispersions. Une particularité attire de suite l'attention ; c'est que l'une des longueurs d'onde d'absorption (selon la théorie de Drude) prend des valeurs très variables selon le solvant. On a, en effet :

$$\lambda_1^2 \text{ en } m\mu = 0,047 \text{ dans l'anisol, d'où } \lambda_1 \text{ en } \mu = 0,217$$

$$\lambda_1^2 = 0,082 \text{ dans la pyridine, d'où } \lambda_1 \text{ en } \mu = 0,285$$

Ces valeurs indiqueraient un déplacement de l'ordre de 680 Å. L'ordre de grandeur des changements de longueur d'onde d'absorption exercés par les solvants sur les molécules dissoutes est en général incomparablement plus petit. Les deux termes de Drude des formules précédentes ne constituent donc qu'une représentation formelle des faits. Nous pouvons voir que l'hypothèse de deux constituants doit être rejetée, en accord avec les considérations ci-dessus. Si l'on construit le faisceau des courbes de dispersion, l'on constate l'existence d'intersections (solutions nos 34 et 35, par exemple). Avec les valeurs de pouvoirs rotatoires observées, construisons un diagramme de Darrois pour les lon-

guez d'onde $\lambda = 4800$ et $\lambda = 6438 \text{ \AA}$. Les droites sont loin de constituer un faisceau concourant. Il est nécessaire de rejeter une explication des faits basée sur la coexistence de deux formes moléculaires ayant un degré suffisant de rigidité.

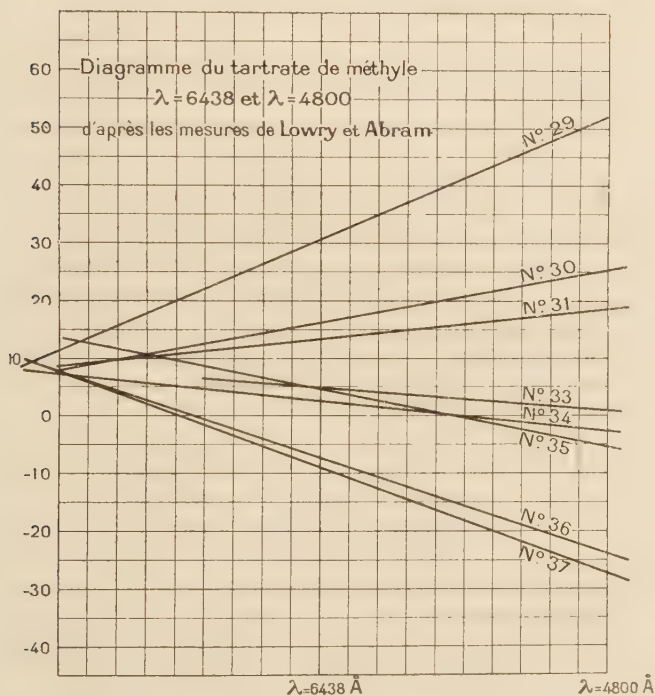


Fig. 3.

La vérification numérique de l'hypothèse de trois constituants aura d'autant plus de valeur que nous confronterons des dispersions notablement en désaccord avec l'hypothèse de deux constituants. Prenons les solutions 29, 30, 35 et 36, par exemple, qui sont dans ce cas.

Dans l'hypothèse d'un mélange binaire, trois quelconques

de ces solutions pourraient vérifier la relation de Darmois et nous savons que, dans ce cas, la relation d'un mélange ternaire serait satisfaite. On en déduit :

	6438	5461	4800
$\frac{\alpha_{29} - [\alpha]_{30}}{[\alpha]_{30} - [\alpha]_{35}}$	1,25	1,05	0,87
$\frac{[\alpha]_{29} - [\alpha]_{30}}{[\alpha]_{30} - [\alpha]_{36}}$	0,62	0,58	0,54
$\frac{[\alpha]_{30} - [\alpha]_{35}}{[\alpha]_{35} - [\alpha]_{36}}$	0,99	1,25	1,78
$\frac{[\alpha]_{29} - [\alpha]_{35}}{[\alpha]_{35} - [\alpha]_{36}}$	2,23	2,56	3,1

Si nous admettons, avec Lowry et Abram, que les lectures sont faites avec une marge possible de 0°,04, ces rapports sont connus avec une approximation de 1 0/0 environ. Pour ces solutions, l'hypothèse d'un mélange binaire est à rejeter, et nous pouvons nous servir des valeurs précédentes pour essayer l'hypothèse d'un système ternaire.

Le déterminant caractéristique est :

$$D_3 = \begin{vmatrix} 37,68 & 23,24 & 11,67 \\ 55,40 & 34,97 & 15,53 \\ 75,69 & 48,91 & 18,44 \end{vmatrix}$$

On en déduit :

$$m = \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{2429,7 + 3161,6 + 2731,8}{3089,0 + 3374,2 + 2862,0} = \frac{8323,1}{8335,2} = 0,9998.$$

Le calcul d'erreur donne $\frac{\sigma}{\sigma'} = 0,9998 \pm 0,0008 = 1$ aux erreurs près. Il suffirait d'un écart de 0°,55 sur la valeur 55,40 pour avoir $\frac{\sigma}{\sigma'} = 0,9988$ qui est nettement en dehors de la marge indiquée ci dessus.

L'hypothèse de trois formes distinctes est quantitative-ment vérifiée.

Prenons les solutions nos 29, 30, 35 et 36, pour les longueurs d'onde 5780 Å, 5460 Å et 4358 Å.

Nous en déduisons :

$$m = \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{3123,6 + 3844,9 + 3559,7}{3756,0 + 3093,3 + 3679,3} = \frac{10528,2}{10528,6} \pm \frac{8}{10\ 000}.$$

On a donc, aux erreurs près, $\frac{\sigma}{\sigma'} = 1$.

Donnons encore un troisième exemple, avec les solutions 29, 30, 34 et 35, vérifions que trois quelconques des solutions ne s'accordent pas avec la relation d'un mélange binaire :

	6438	5461	4800
$\frac{[\alpha]_{29} - [\alpha]_{30}}{[\alpha]_{30} - [\alpha]_{35}}$	1,25	1,05	0,87
$\frac{[\alpha]_{29} - [\alpha]_{30}}{[\alpha]_{30} - [\alpha]_{34}}$	1,08	1,02	0,89
$\frac{[\alpha]_{29} - [\alpha]_{34}}{[\alpha]_{35} - [\alpha]_{34}}$	7,3	44,2	— 10
$\frac{[\alpha]_{29} - [\alpha]_{34}}{[\alpha]_{35} - [\alpha]_{34}}$	15,3	89	— 19,6

Pour la seconde ligne (où les écarts sont le moins marqués), nous rappellerons qu'avec la précision des mesures on peut compter sur le centième.

Les valeurs numériques précédentes nous donnent pour le déterminant d'un système ternaire :

$$D_3 = \begin{vmatrix} 27,83 & 13,39 & 1,82 \\ 40,32 & 19,89 & 0,45 \\ 54,48 & 27,70 & - 2,77 \end{vmatrix}$$

d'où :

$$\frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{- 1533,2 + 2032,7 + 328,2}{- 1495,4 + 1972,1 + 346,9} = 1,004 \pm 0,028.$$

Il suffirait d'un écart de 0°,4 sur la valeur 40°,32 pour que le rapport $\frac{\sigma}{\sigma'}$ devienne 1,048.

La relation $\frac{\sigma}{\sigma'} = 1$ est encore bien vérifiée aux erreurs près.

En résumé, comme pour l'acide tartrique (sous les réserves indiquées) tout se passe comme si le tartrate de méthyle existait sous trois formes moléculaires. Les observations de Winther sur les propriétés capillaires de ce corps ont conduit ce savant à admettre la structure monomoléculaire du tartrate de méthyle.

Il nous paraît naturel d'attribuer ces trois formes du tartrate de méthyle à l'éthérification de l'acide tartrique sous les trois configurations déjà envisagées.

CHAPITRE IV

Le tartrate d'éthyle.

Ce composé a fait l'objet de recherches relatives à son pouvoir rotatoire dans des conditions variées (influence des solvants, de la température). En dehors des premières déterminations de pouvoirs rotatoires dues à Freundler, à Guye et Fayolat, à Frankland et Wharton, plusieurs chercheurs étudièrent sa dispersion, Winther puis Grossmann et Landau montrèrent le caractère anormal de la dispersion. L'influence de la température et des solvants a été particulièrement étudiée par Lowry et Dikson⁽¹⁾ et par Patterson⁽²⁾. Ce dernier auteur, en particulier, a étudié les propriétés optiques du tartrate d'éthyle dans un intervalle de température allant de -20° à $+223^{\circ}$. L'action combinée des dissolvants et de la température a été également étudiée par Patterson, qui publia un travail très complet sur ce sujet.

Examinons d'abord les variations de pouvoir rotatoire de l'éther sous la seule influence de la température. Du travail de Patterson nous tirons les valeurs numériques suivantes :

Pouvoirs rotatoires spécifiques du tartrate d'éthyle à diverses températures et pour diverses radiations :

(1) LOWRY et DICKSON, *Journ. of Chemical Society*, CVII, 1915, p. 1173.

(2) S. PATTERSON, *Journ. of Chem. Society*, CIX, 1916, p. 1139 et p. 1160. Voir aussi les observations de DE MALLEMANN, *Journ. de Phys.*, 6^e s., t. 4, 1923, p. 18.

λ (en Å)	N° 1 t=223,5°	N° 2 t=169,5°	N° 3 t=38,5°	N° 4 t=0°
6980	11,58°	11,58° (1)	8,01°	5,07°
6708	12,07	12,11	8,35	5,17
5769	15,47	15,35 (1)	9,75	5,35
5460	16,71	16,54	10,04	4,99
4358	20,81	19,28	6,14	— 3,10

Nous pouvons constituer un premier ensemble en nous servant des radiations 6980, 5769 et 4358. Voyons si l'hypothèse d'un mélange de deux formes actives est compatible avec l'expérience. Nous déduisons des valeurs précédentes le tableau suivant :

	6980	5769	4358
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_3}{[\alpha]_2 - [\alpha]_3}$	1	1,02	1,12
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_3}{[\alpha]_3 - [\alpha]_4}$	1,21	1,30	1,58
$\frac{[\alpha]_2 - [\alpha]_3}{[\alpha]_3 - [\alpha]_4}$	1,21	1,27	1,41
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_4}{[\alpha]_2 - [\alpha]_4}$	1	1,01	2,58

Il résulte de ce tableau que ce seraient les solutions 1, 2 et 3 qui s'écarteraient le moins d'un groupe à anomalies explicables par deux formes actives ; l'écart entre les valeurs extrêmes 1 et 1,12 est de 12 o/o. En supposant que les lectures sont faites à 0,05° près, l'erreur admissible sur ce rapport serait au plus de 3 o/o. Nous ne pouvons donc rattacher aux erreurs d'expériences les écarts constatés. L'hypothèse d'un mélange binaire, même dans le cas le plus favorable, est à rejeter.

Avec les quatre solutions et les trois longueurs d'onde

(1) La température à laquelle la détermination a été faite ne diffère que de 0,3° à 0,4° de celle indiquée, ce qui n'entache pas d'erreur appréciable les valeurs adoptées.

envisagées précédemment, nous avons pour un mélange ternaire le déterminant :

$$D_3 = \begin{vmatrix} 6,51 & 6,51 & 2,94 \\ 10,12 & 10 & 4,40 \\ 23,91 & 22,38 & 9,24 \end{vmatrix}$$

d'où l'on déduit :

$$m = \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{601,51 + 665,87 + 684,87}{702,96 + 608,73 + 641,04} = \frac{1952,25}{1952,73} = 0,9997.$$

Le calcul d'erreur, en admettant des erreurs de lecture de $0,05^0$ (comme précédemment) donne une marge de $\pm 0,002$.

On a donc $m = 1$ aux erreurs près.

Nous pouvons encore faire une vérification pour les mêmes températures, mais avec les longueurs d'onde 6708, 5460 et 4358 Å.

Le rapport $\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_3}{[\alpha]_2 - [\alpha]_3}$ donne 0,99, 1,02 et 1,11 pour les trois longueurs d'onde précédentes. Pour ces radiations, la conclusion précédente subsiste, l'écart de 12 0/0 n'est pas imputable aux erreurs de mesures.

Le déterminant caractéristique donne alors :

$$m = \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{736,4 + 834,2 + 838,0}{878,2 + 751,5 + 779,8} = \frac{2408,6}{2409,5} = 0,9996.$$

Le calcul d'erreur indique un écart possible de $\pm 0,002$:

$$\frac{\sigma}{\sigma'} = 1 \text{ aux erreurs près.}$$

L'hypothèse des trois constituants est donc bien en accord avec les faits.

Voyons maintenant l'action des solvants. Patterson a donné un certain nombre de mesures se rapportant à plusieurs d'entre eux.

Pouvoirs rotatoires du tartrate d'éthyle dans divers solvants
(Mesures de S. Patterson).

λ U. Å	6234	5461,7	4959	4358
Solution n° 1 . . . α	7,92	10,44	12,53	15,77
(pyridine à 0°). . . $[\alpha]$	39,50	52,06	62,48	78,63
Solution n° 2 . . . α	4,05	5,26	6,37	8,18
(benzaldéhyde à 17°). $[\alpha]$	39,12	47,33	57,26	73,51
Solution n° 3 . . . α	5,41	6,97	8,25	9,77
(quinoléine à 0°). . $[\alpha]$	35,23	45,42	53,77	63,63
Solution n° 4 . . . α	5,04	6,39	7,51	8,97
(aldéhyde salicylique à 79,5°) . . . $[\alpha]$	22,36	28,32	33,29	39,24

Si nous envisageons l'hypothèse de l'existence de deux formes actives nous avons les rapports suivants, qui doivent être constants dans une même ligne :

	6234	5461	4959	4358
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_3}{[\alpha]_2 - [\alpha]_3}$	1,09	3,47	2,5	0,76
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_4}{[\alpha]_3 - [\alpha]_4}$	1,33	1,38	1,42	1,61
$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_4}{[\alpha]_2 - [\alpha]_4}$	1,02	1,24	1,21	1,15
$\frac{[\alpha]_2 - [\alpha]_4}{[\alpha]_3 - [\alpha]_4}$	1,30	1,11	1,16	1,41

Le désaccord est le moins grand pour le rapport $\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_4}{[\alpha]_3 - [\alpha]_4} = n$ mais atteint 21 o/o entre les valeurs extrêmes. Comme ici les rotations mesurées ne sont pas très grandes, les erreurs relatives peuvent être plus considérables. Si nous calculons l'erreur possible on trouve, en adoptant $\Delta\alpha = 0,05$:

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{5}{100} \text{ pour } \lambda = 6232 \text{ et } \frac{1,3}{100} \text{ pour } \lambda = 4358.$$

On voit que même avec des erreurs de détermination $0,10^0$ l'écart observé ne peut être expliqué. Comme pour les corps précédents, nous devons donc rejeter une explication basée sur la coexistence de deux formes actives.

Voyons ce que donne l'hypothèse de trois corps actifs. Les solutions 1, 2, 3, 4 donnent pour les radiations 6234, 4959 et 4358 le déterminant d'où l'on déduit :

$$m = \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{36306}{35998} = 1,008 \pm 0,016.$$

Aux erreurs d'expériences près l'hypothèse de trois formes actives est vérifiée. Nous aboutissons à la même conclusion si nous envisageons les solutions précédentes pour les trois radiations 5461, 4959 et 4358 Å. Le déterminant caractéristique donne alors :

$$m = \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{46174}{46196} = 0,9995.$$

La limite d'erreur, plus petite que dans le cas précédent, excède encore largement l'écart de 0,0005 du rapport $\frac{\sigma}{\sigma'}$ vis-à-vis de l'unité.

Nous voyons donc que pour le tartrate d'éthyle la même explication est valable *pour les anomalies dues à l'action de la température et celles dues à l'action des solvants*. Comme pour le tartrate de méthyle, les recherches de Winther sur les propriétés capillaires de cet éther indiquent qu'il est monomoléculaire.

Indépendamment des valeurs précédentes de pouvoir rotatoire, Lowry et Dickson ont donné de nombreuses valeurs de pouvoirs rotatoires du tartrate d'éthyle dans des solvants variés. Ces auteurs se sont attachés à obtenir des valeurs très précises et bien caractéristiques. Si l'on examine les courbes de dispersion rotatoire données par Lowry et Dickson on peut remarquer des points d'intersection nets

entre certaines de ces courbes. Ceci ne peut s'accorder avec l'hypothèse de deux constituants actifs ayant des molécules « rigides ». Lowry et Dickson, d'ailleurs, remarquent eux-mêmes ces intersections; certaines pourraient s'expliquer par des erreurs de mesure, mais, pour d'autres, ceci paraît inadmissible (Exemple : solutions nos 11 et 12).

Des valeurs données par Lowry et Dickson nous pouvons en particulier examiner les séries suivantes :

λ		6708	5893	5780	5461	4358
Solution n° 3						
(Formamide à 20 o/o).	$[\alpha]$	21,87	27,80	28,76	31,86	43,89
Solutions nos 6-8						
(Eau à 25 o/o).	$[\alpha]$	18,59	23,74	24,60	27,19	37,89
(Ether à 98,7°).	$[\alpha]$	11,09	13,35	13,70	14,64	15,13
Solutions nos 11-12						
(Acétone à 20 o/o).	$[\alpha]$	9,90	11,66	11,93	12,46	9,52
(Ether à 64,3°).	$[\alpha]$	9,64	11,44	11,66	12,28	10,42

Si nous voulons vérifier l'hypothèse d'un mélange binaire, nous avons le tableau suivant :

	6708	5460	4358
$\frac{[\alpha]_3 - [\alpha]_6}{[\alpha]_6 - [\alpha]_8}$	0,437	0,372	0,264
$\frac{[\alpha]_3 - [\alpha]_6}{[\alpha]_6 - [\alpha]_{11}}$	3,78	3,16	2,12
$\frac{[\alpha]_3 - [\alpha]_8}{[\alpha]_3 - [\alpha]_{11}}$	0,90	0,89	0,807
$\frac{[\alpha]_6 - [\alpha]_8}{[\alpha]_6 - [\alpha]_{11}}$	0,86	0,85	0,805

Si nous admettons, avec Lowry et Dickson, que les rotations sont déterminées à 0,05° près, cela conduirait à une tolérance de 1,3 o/o pour la valeur 0,863 de la dernière ligne, et 0,5 o/o pour 0,805. Le désaccord d'environ 7 o/o entre les rapports $\frac{[\alpha]_6 - [\alpha]_8}{[\alpha]_6 - [\alpha]_{11}}$ ne serait pas explicable, même en supposant des erreurs de 0,10° sur les rotations.

Pour les lignes précédentes, les écarts sont encore plus

nettement en dehors des limites dues aux erreurs d'expériences. Notre conclusion est donc qu'aucun groupe de trois dispersions ne correspond à l'hypothèse de deux formes actives.

Si nous constituons le déterminant que donne l'hypothèse de trois formes actives, nous avons, pour $\lambda = 6708$, $\lambda = 5461$ et $\lambda = 4358$, et pour les solutions nos 3, 6, 8, 11 :

$$D_3 = \begin{vmatrix} 11,97 & 8,33 & 1,19 \\ 19,40 & 14,60 & 2,18 \\ 34,37 & 28,66 & 5,61 \end{vmatrix}$$

d'où :

$$m = \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{980,4 + 661,6 + 624,1}{597,1 + 906,5 + 747,9} = 1,005.$$

Le calcul d'erreur donne $\pm 0,0086$, en adoptant $\Delta\alpha = 0,05^\circ$.

$$\frac{\sigma}{\sigma'} = 1,005 \pm 0,0086 = 1$$

aux erreurs près.

L'hypothèse de trois formes est vérifiée. Le critérium précédent serait assez sensible à un écart accidentel. Si, au lieu de 14,60 (2^e ligne, 2^e colonne), nous avions 14,90, le rapport $\frac{\sigma}{\sigma'}$ excéderait l'écart permis.

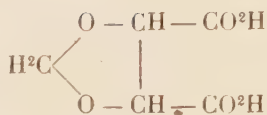
Autre vérification :

Pour les trois radiations $\lambda = 6708$, $\lambda = 5780$ et $\lambda = 4358$, nous déduisons :

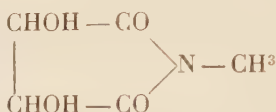
$$m = \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{850,8 + 574,0 + 506,7}{518,2 + 786,5 + 607,2} = 1,01 \pm 0,026.$$

Nous voyons donc que les mesures de Lowry et Dickson, comme celles de Patterson, sont en bon accord avec l'hypothèse de trois constituants actifs.

méthylène tartrique :



la première de ces configurations paraît réalisée, car il y a proximité entre les oxygènes des groupements alcools. Dans un composé tel que la méthyltartramide :



la seconde configuration doit être invoquée de manière nécessaire, de même que dans les dérivés du type anhydride.

Les structures qui correspondent aux schémas précédents peuvent donc se produire lors de combinaisons de type déterminé et même, vraisemblablement, avant ces combinaisons, puisque l'on est de plus en plus conduit à concevoir des produits d'addition précédant la réaction chimique.

Admettons que le passage de la configuration suivante

VAN T'HOFF faisait prévoir trois isomères pour l'acide droit et autant pour l'acide gauche. FRIEDEL, pour lever cette objection, a invoqué l'hypothèse d'une liaison mobile entre les atomes de carbone asymétrique.

L'impossibilité où nous nous trouvons d'isoler les trois formes précédentes nous conduit aux remarques exprimées plus haut.

Citons également une note de MM. DARZENS et SÉJOURNÉ (*C. R.*, t. 154, 1912, p. 1615) qui auraient isolé deux racémiques dédoublables des éthers chlorosucciniques actifs dérivés des éthers tartriques. Une allusion est faite au genre d'isomérisie que nous invoquons ici. MM. ARMSTRONG et WALKER ont proposé plusieurs configurations possibles de l'acide tartrique (*Proc. Roy. Soc. (A)*, t. 88, p. 399, 1913).

MM. LOWRY et AUSTIN (*Nature*, t. 114, p. 431, 1924) ont proposé des modèles relatifs aux acides α et β tartriques basés sur une notion de bivalence de l'hydrogène.

(fig. 6) à celle de l'acide méthylène tartrique (fig. 7) ne soit pas accompagné d'un changement optique extrêmement grand, l'ordre de grandeur (et, tout au moins le sens) du pouvoir rotatoire de l'acide méthylène tartrique sera celui de l'une des formes précédentes de l'acide tartrique. Or, l'on



Fig. 6.

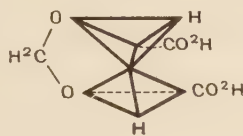
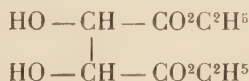


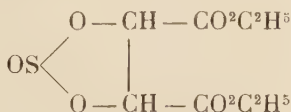
Fig. 7.

a $[\alpha]_D = -73^\circ$ pour l'acide méthylène tartrique ⁽¹⁾ valeur à rapprocher de celle attribuée par Longchambon à la forme α tartrique ou forme cristalline.

Remarquons aussi que le tartrate d'éthyle droit dérivé de l'acide droit :



donne, par condensation avec le chlorure de thionyle, le dérivé ⁽²⁾ :



fortement lévogyre ($[\alpha]_D = -184^\circ$), qui doit être rapproché de la forme α pour les mêmes raisons que celles données plus haut. Nous semblons donc autorisé à attribuer à la forme α la structure qui correspond au schéma.

⁽¹⁾ AUSTIN et CARPENTER (*J. Chem. Soc.*, t. 125, p. 1939, 1924) représentent la dispersion de ce corps dans le spectre visible par la formule :

$$[\alpha] = \frac{-24,627}{\lambda^2 - 0,0446} \quad (\lambda \text{ exprimé en micron})$$

⁽²⁾ MAC KENZIE et BARROW, *Chem. Soc.*, t. 99, 1911, p. 1920.

Si cette dernière conception est juste, elle doit entraîner la propriété suivante : *Dans l'acide tartrique à l'état cristallin (forme α), les deux fonctions alcools doivent occuper des positions très voisines.*

La structure du cristal d'acide tartrique droit, proposée par Astbury ⁽¹⁾ à la suite d'une étude faite à l'aide des rayons X, correspond à la représentation suivante :

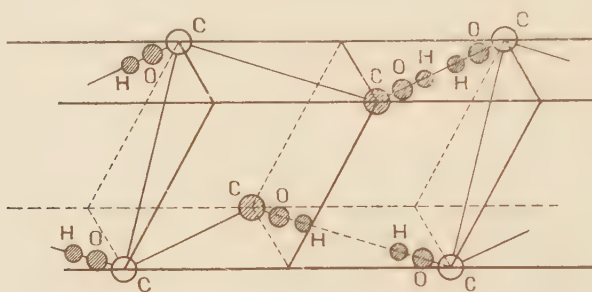


Fig. 8.

Les cercles blancs sont relatifs aux atomes de carbone asymétriques.

Le parallélepède élémentaire aux sommets duquel sont les quatre atomes de carbone de la molécule a les caractéristiques suivantes :

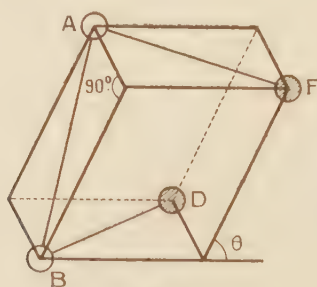


Fig. 9.

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta = 64^{\circ} \\ AB, AF \text{ et } BD \text{ sont voisins de } 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} \end{array} \right.$$

(1) ASTBURY, *Proc. Roy. Soc.*, t. 102, p. 506, 1923.

Les positions des autres atomes de la molécule (oxygènes des carboxyles et atomes d'hydrogène) sont figurées sur le schéma suivant, représentant la vue en bout du cristal.

Il ressort clairement du modèle proposé par Astbury que, dans la molécule à l'état cristallin, le groupement le plus voisin d'un groupe alcool est l'autre groupe alcool. La construction faite à l'aide des valeurs des rayons atomiques proposés par Bragg (C: $r=0,77 \cdot 10^{-8}$ cm.; O: $r=0,65 \cdot 10^{-8}$ cm) indiquerait qu'il y a contact (au sens de Bragg) entre les deux oxygènes des fonctions alcool.

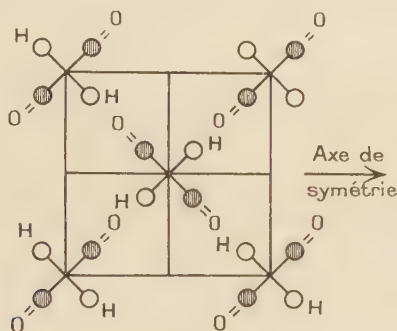


Fig. 10.

Il semble donc bien résulter des considérations précédentes que la forme α lévogyre correspond à la structure indiquée plus haut.

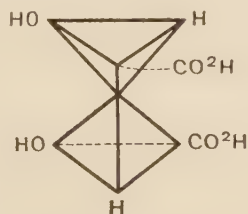


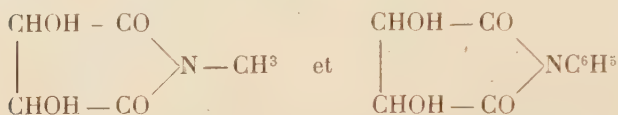
Fig. 11.

Voyons maintenant les structures des autres formes.

Si nos idées sont justes, les composés où la proximité des

carboxyles est exigée pour des raisons chimiques sont nécessairement dextrogyres. *A condition, bien entendu, que les nouvelles molécules obtenues soient aussi proches que possible de la molécule tartrique.*

Ainsi, la méthyl- et la phényltartrime :



obtenues par Ladenburg⁽¹⁾ et par Wende⁽²⁾ sont dextrogyres.

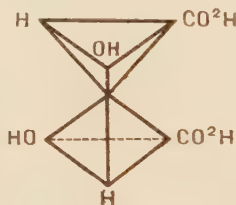
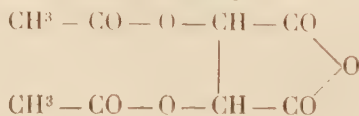


Fig. 12.

Si nous postulons que les substitutions précédentes ne modifient pas (en particulier pour la première) l'ordre de grandeur du pouvoir rotatoire de la molécule, la configuration correspondante de l'acide tartrique (fig. 12) est à attribuer à la forme β qui est la moins fortement dextrogyre.

Si nous étendons notre analyse à des structures plus complexes, nous aurons encore des confirmations qualitatives intéressantes.

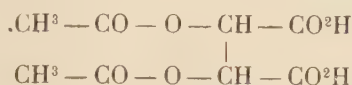
Ainsi, l'anhydride diacétyltartrique :



(¹) LADENBURG, *Deutsch. Chem. Ges.*, t. 29, p. 2711.

(²) WENDE, *Deutsch. Chem. Ges.*, t. 29, p. 2720.

étudié par Austin et Park⁽¹⁾ est dextrogyre dans l'acétone anhydre $[\alpha]_D = -62^\circ$. Si nous l'hydrolysons, il donne l'acide diacétyltartrique :



qui est lévogyre dans le même solvant.

La rupture de la chaîne anhydride a permis le changement de configuration postulé dans notre explication.

Citons encore les composés suivants qui ont des propriétés en accord avec nos hypothèses :

Anhydride diphenyl-acétyl-tartrique $[\alpha]_D = + 60.8$

— dibenzoyl-tartrique $[\alpha]_D = + 142.0$

en solution dans l'acétone.

De même, les phényl-imides suivantes des acides tartriques sont dextrogyres :

Phényl-imide de l'acide diacétyl-tartrique $[\alpha]_D = + 90.0$

Phényl imide de l'acide diphenyl-acétyl-tartrique $[\alpha]_D = + 80.9$

Phényl-imide de l'acide dibenzoyl-tartrique $[\alpha]_D = + 144.8$

en solution dans l'acétone ou le benzène.

Il nous paraît donc en bon accord avec tous ces faits d'attribuer à la forme β la structure précédente.

Il ne nous reste plus qu'à attribuer à la forme tartrique γ la structure stéréochimique suivante, où se trouvent dans une proximité maxima les quatre fonctions de la molécule.



Fig. 13.

(1) *Journ. of Chem. Soc.*, 1925, 127, 1926.

C'est cette forme structurale qui deviendrait prépondérante par action des dérivés molybdiques, tungstiques et boriques.

L'action des réactifs précédents se manifeste également sur les acides alcools α ce qui paraît exiger le voisinage des fonctions acide et alcool. Je n'ai malheureusement pas pu trouver dans les dérivés de l'acide tartrique des composés où cette forme structurale puisse être exigée pour des raisons d'ordre chimique.

Signalons toutefois que Darmois⁽¹⁾ dans l'étude des complexes molybdomaliques a été conduit à admettre pour l'acide malique de ces complexes très fortement dextrogyres, une structure analogue à celle de la forme γ . Il y a, en effet, diverses raisons qui militent en faveur de l'hypothèse de liaisons entre le groupement M_6O^3 et les trois fonctions acide et alcool, la forme analogue pour l'acide malique serait donc :

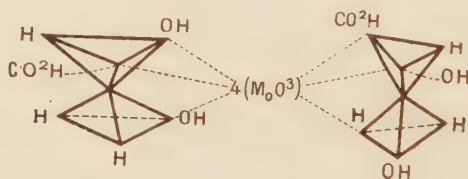


Fig. 14.

L'hypothèse que nous avons faite au sujet des formes moléculaires de l'acide tartrique peut être étendue à ses dérivés.

Il est clair que l'on peut imaginer pour les éthers tartriques trois configurations dérivées des précédentes, qui rendraient compte des anomalies étudiées précédemment.

On pourrait, de la même manière, envisager des formes structurales analogues pour des dérivés plus complexes.

(¹) E. DARMOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 39, p. 1520, 1926.

Ainsi, Patterson (*loc. cit.*) a montré que le tartrate d'isobutyle et le diacétyl tartrate d'isobutyle présentaient des variations importantes de pouvoirs rotatoires selon les solvants et la température. On peut vérifier, d'après les valeurs numériques de cet auteur, que l'hypothèse de trois formes actives n'est pas en désaccord avec les faits.

Malheureusement, pour ces composés, les dispersions des solutions se différencient moins nettement que dans les cas précédents, la valeur de $\frac{\sigma}{\sigma'}$ se montre moins sensible aux écarts accidentels, et ces vérifications conduisent à des conclusions moins certaines.

Dans le même ordre d'idée, les observations de C. Vallée (4) sur les uréthanes des éthers tartriques sont intéressantes.

Ainsi, la phényluréthane du tartrate d'éthyle présente selon les solvants des pouvoirs rotatoires très différents.

$[\alpha]_D$ varie de + 38,6 à — 62, selon que l'on prend des solutions dans CS² ou dans CHCl³.

La phényluréthane du malate d'éthyle présente des phénomènes analogues. Des observations parallèles à celles-ci avaient été faites antérieurement par Freundler (2) sur les diacétyltartrates d'éthyle et de propyle tantôt dextrogyres et tantôt lévogyres selon le solvant.

En me servant des mesures publiées par Grossmann et Landau (3) sur les pouvoirs rotatoires du malate de méthyle dans divers solvants, j'ai trouvé que les anomalies de ce corps semblent bien explicables par l'existence de trois formes actives. Malheureusement, les vérifications numériques ne se prêtent pas à une discussion très précise, car les auteurs se sont servi de radiations isolées à l'aide de cuves

(1) CYRILLE VALLÉE, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1908.

(2) FREUNDLER, *Ann. Chim. Phys.*, 7^e S. 4. 244. 1893.

(3) GROSSMANN et LANDAU, 2, *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, 1910, 75, p. 129.

filtrantes (filtres de Landolt) ce qui entache les résultats d'erreurs systématiques.

J'espère orienter prochainement mes recherches du côté des dérivés maliques qui présentent de fortes analogies avec les dérivés tartriques.

2. — Probabilités d'existence de diverses formes moléculaires.

Nous avons vu par les exemples précédents que la température et la nature du solvant avaient une influence sur les proportions des molécules actives des diverses configurations que nous avons invoquées. La cryoscopie, d'autre part, assigne à ces solutions une structure monomoléculaire mais ne peut fournir aucune indication sur les associations avec les molécules de solvants, qui pourraient éventuellement se former.

L'influence de la température et de la nature du solvant peut se comprendre suivant les conséquences logiques de notre hypothèse primitive. Si un corps peut prendre plusieurs configurations moléculaires :

1^o A chacune d'elles peut correspondre *à priori* une énergie interne définie ;

2^o A chaque configuration correspond une énergie relative due aux interactions entre les molécules du solvant et les molécules dissoutes.

Soient U_1 et U_2 les énergies internes correspondant aux configurations 1 et 2 et W_1 et W_2 les énergies relatives à ces configurations moléculaires dans un solvant déterminé.

L'application de la loi de Boltzmann donnera pour le rapport des nombres de molécules de ces configurations :

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{e^{-\frac{U_1 + W_1}{KT}}}{e^{-\frac{U_2 + W_2}{KT}}} = e^{-\frac{(U_1 - U_2) + (W_1 - W_2)}{KT}}.$$

Le rôle du solvant se traduit par l'influence de $W_1 - W_2$. Ces termes d'énergies relatives W_1 et W_2 dépendent naturellement à *la fois* des structures moléculaires du corps dissous et du solvant.

Il ne sera donc pas possible de faire un classement univoque des solvants, ce qui est conforme à l'expérience et explique l'échec d'une tentative de classement des solvants basée sur la considération des indices de réfraction.

Le rôle important joué par la nature du solvant (dérivés tartriques, camphre, etc.), exige que pour ces corps actifs les quantités telles que $W_1 - W_2$ et $U_1 - U_2$ soient du même ordre de grandeur.

3. — Rigidité des configurations moléculaires.

Nous avons implicitement admis, dans les vérifications précédentes, l'invariance des propriétés optiques de chaque constituant dans les divers solvants. Dans quelle mesure cette hypothèse paraît-elle fondée ?

L'expérience indique que certains corps, comme le sucre, ont des pouvoirs rotatoires sensiblement constants dans des conditions physiques assez différentes. Ainsi, pour le sucre en solution aqueuse, $[\alpha]_D$ varie de 66,44 à 66,00 lorsque les concentrations varient entre elles dans le rapport de 0,01 à 0,65. Pour la nicotine ⁽¹⁾ à l'état pur $(\alpha)_D = -164^000$ et en solution benzénique (de 8 à 84 o/o) $(\alpha)_D$ varie de $-163,67$ à $-164,29$. Les écarts sont donc assez petits dans ces cas.

Lors d'un changement d'état (passage de l'état liquide à l'état de vapeur), Gernez ⁽²⁾ a montré que pour le camphre et l'essence de térébenthine, il y a conservation de l'activité optique sous les deux états.

⁽¹⁾ HEIN, *Thèse*, Berlin, 1896.

⁽²⁾ GERNEZ, *Ann. Ec. Norm.*, I, p. 1.

Du côté des recherches orientées par des considérations théoriques, un travail de Livens ⁽¹⁾ indique une relation entre le pouvoir rotatoire et l'indice du milieu.

En exprimant que les forces qui sollicitent un électron lors du passage de l'onde lumineuse dépendent du champ de l'onde, de la polarisation et du rotationnel du champ électrique, Livens arrive à la relation $[\alpha] = A(n^2 - 1)\left(n^2 - 1 + \frac{1}{a}\right)$ le facteur A ne dépendant que de la structure du corps actif, n étant l'indice de réfraction du milieu, a une constante.

Peacock ⁽²⁾ a soumis cette loi à l'expérience. Les corps employés étaient le camphre, le bromo-camphre et le tartrate d'éthyle. Le choix de ces corps est assez malheureux ; nous avons vu pour quelles raisons, en ce qui concerne le tartrate d'éthyle. Nous verrons plus loin, en ce qui concerne le camphre, la possibilité d'avoir une inversion de l'activité optique.

Aussi, les vérifications de Peacock, dans lesquelles la valeur de a varie beaucoup d'un solvant à l'autre, ne modifient guère la position de la question.

Dans un travail plus récent, M. de Mallemann ⁽³⁾ arrive à une relation entre l'activité optique et l'indice de réfraction. La forme de cette relation dépend du choix que l'on fait entre les diverses lois concernant les réfractions spécifiques (lois de Gladstone, de Laplace, de Lorentz-Lorenz). Dans le cas de la loi de Lorentz-Lorenz on aurait :

$$[\alpha] = (n^2 + 2)^2 f(\lambda).$$

M. de Mallemann constate que dans le cas des solutions de sucre et de camphre, une relation de ce genre ne paraît pas

⁽¹⁾ LIVENS, *Phil. Mag.*, 1913, 25, 817. Voir les critiques de BRUHAT, *Phil. Mag.*, 28, p. 302.

⁽²⁾ PEACOCK, *Chem. Soc. Trans.*, 107, 1915, p. 1547.

⁽³⁾ DE MALLEMANN, *Annales de Physique*, 10^e série, II, p. 170, 1924.

compatible avec les faits expérimentaux ; elle ne s'accorde pas non plus avec les résultats de Gernez cités plus haut.

En définitive, si nos calculs faits lors des études des dérivés tartriques semblent en bon accord avec l'hypothèse d'une activité rigoureusement constante pour chaque constituant, nous n'excluons pas pour cela la possibilité de fluctuations possibles autour de configurations déterminées. Dans ce cas, le retentissement de ces fluctuations sur l'activité optique ne paraît pas excéder l'ordre de grandeur des écarts adoptés pour les erreurs de lecture, c'est-à-dire semble très petit vis-à-vis des pouvoirs rotatoires eux-mêmes.

4. — Formes isomères et polymorphisme cristallin.

Dans un travail très intéressant consacré à l'étude de l'activité optique des cristaux, M. Longchambon ⁽¹⁾ a signalé une propriété qui appartient à une catégorie de corps actifs qu'on pourrait appeler « normaux », c'est-à-dire présentant un pouvoir rotatoire indépendant du solvant.

Dans ce cas, la dispersion rotatoire des solutions est la même que la dispersion rotatoire cristalline. Quelques restrictions (indiquées par Longchambon) doivent être faites lorsque le domaine spectral des mesures comprend les bandes d'absorption. Cette propriété des dispersions n'a pas encore été expliquée théoriquement, et une explication théorique paraît difficile à donner.

Si nous adoptons cette relation, bien vérifiée sur plusieurs exemples, nous pouvons dire de manière réciproque : l'existence, en solution de formes actives ayant des dispersions différentes, est compatible avec l'existence de cristaux des mêmes composés possédant ces dispersions, c'est-à-dire compatible avec l'existence du polymorphisme cristallin.

(1) *Thèse de Doctorat*, Paris, 1923.

L'origine du polymorphisme cristallin des composés organiques peut en effet provenir de trois causes.

On peut imaginer des empilements différents de molécules ayant mêmes configurations, ou bien des empilements analogues de molécules ayant des configurations distinctes ou bien encore la superposition des deux causes précédentes.

Dans le cas des dérivés tartriques, les formes α , β , γ que nous invoquions pourraient donner lieu à trois variétés cristallines (au moins) si les conditions d'observation sont compatibles avec leur existence.

Signalons à ce sujet que le tartrate de méthyle est susceptible d'exister sous deux formes cristallines. Patterson ⁽¹⁾ a montré que ces deux formes ont pour points de fusion 48° et 61°5.

Ces deux variétés, en solution, donnent la même valeur du pouvoir rotatoire. L'étude de l'activité des cristaux serait dans ce cas particulièrement intéressante, car l'on pourrait observer deux dispersions cristallines différentes si ces cristaux correspondent, par exemple, aux formes α et β tartriques.

La même question se pose au sujet des deux dérivés halogénés du tartrate d'éthyle (chloro-succinates de méthyle) dont les racémiques auraient deux formes à points de fusion différents (Darzens et Séjourné) ⁽²⁾.

5. — Anomalies de pouvoirs rotatoires naturels et anomalies de biréfringences.

Lors de l'explication des anomalies des pouvoirs rotatoires naturels, nous avons été conduit à développer l'idée de changements de configuration de la molécule active. Ce

⁽¹⁾ PATTERSON, *Trans. Chem. Soc.*, 1904, 85, 766.

⁽²⁾ DARZENS et SÉJOURNÉ, *C. R.*, t. 154, p. 1615, 1912.

changement de configuration doit avoir son retentissement sur les phénomènes sensibles au degré de symétrie de la molécule considérée et, en particulier, sur les biréfringences électriques et magnétiques. A la suite des belles recherches de MM. Cotton et Mouton ⁽¹⁾, M. Langevin ⁽²⁾ développa quantitativement l'hypothèse faite par ces savants que l'origine des biréfringences électriques et magnétiques réside dans l'orientation de molécules ayant des anisotropies électrique et magnétique ainsi qu'une anisotropie optique.

En envisageant le cas de molécules ne présentant pas de moment électrique permanent, M. Langevin arrive à la formule suivante pour la constante de Kerr :

$$\gamma = C^{te} \frac{(K - 1)(K - 2)(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{cT\lambda n_0}$$

K constante diélectrique, n_0 indice de réfraction du milieu, λ longueur d'onde de la lumière employée, T température absolue et c concentration.

Par analogie avec le pouvoir rotatoire spécifique, on peut mettre la biréfringence spécifique sous la forme suivante :

$$[\gamma] = C \frac{(K + 2)^2(n^2 + 2)^2}{\lambda n T}$$

en se servant des formules de Lorentz relatives aux indices et aux constantes diélectriques.

Le calcul précédent a été repris par Born ⁽³⁾ dans l'hypothèse (Debye) de molécules à moments électriques permanents ; Born donne la relation :

$$[\gamma] = \frac{c(K + 2)^2(n^2 + 2)^2(aT + b)}{\lambda n T^2}$$

Cette formule ne diffère de la précédente que parce que

(1) COTTON et MOUTON, *Ann. de Phys. et Chim*, 11, 1907, 145 et 289, 19, 1910, p. 153 ; 20, p. 194.

(2) P. LANGEVIN, *Le Radium*, t. VII, 1910, p. 249.

(3) BORN, *Ann. der Phys.*, 1918, n° 3.

l'on adopte pour la constante diélectrique la formule de Debye :

$$\left(\frac{K - 1}{K + 2} \right) \frac{1}{d} = a + \frac{b}{T}$$

au lieu de la formule de Lorentz.

En reprenant le problème dans le cas plus général de molécules dépourvues de tout élément de symétrie, de Malleman (¹) arrive à la relation :

$$[\gamma] = \frac{c'' \left(\frac{K - 1}{d} \right)^2 \left(\frac{n^2 - 1}{d} \right)^2 (aT + b)}{\lambda n (cT + \beta)^2}$$

d densité du liquide, $abc\beta$ étant des constantes.

Dans cette dernière relation, aucune hypothèse particulière n'est faite sur la valeur du champ intérieur électrique ni sur la loi de réfraction spécifique adoptée.

Les expériences très précises de Bergholm montrent que la formule de Langevin n'est pas rigoureusement vérifiée (en fonction de la température) par un certain nombre de corps qui ont, selon toute probabilité, des molécules à moments permanents. La formule de Born n'est pas bien vérifiée non plus, mais il faut rappeler que la loi :

$$\frac{K - 1}{K + 2} \frac{1}{d} = a + \frac{b}{T}$$

ne rend pas compte des faits pour les milieux liquides, très vraisemblablement en raison de l'insuffisance de l'expression du champ intérieur de Lorentz. La formule de de Malleman, renfermant davantage de constantes, peut mieux s'adapter aux résultats de l'expérience.

De toute manière, dans le cas du tartrate d'éthyle, les variations de la biréfringence en fonction de la température sont anormalement grandes.

(¹) DE MALLEMAN, *Annales de Physique*, X^e série, II, p. 211.

Ainsi, pour ce corps, de Mallemann donne les valeurs suivantes :

$t = 26^{\circ}5$,	$B = 92$
$t = 21^{\circ}$,	$B = 107$
$t = 13^{\circ}$,	$B = 146$

valeurs ramenées à 21° en adoptant $B = 100$ pour CS_2).

Cet auteur conclut que « ce fait est certainement connexe des anomalies optiques présentées par le pouvoir rotatoire du corps en question ».

Cette idée est tout à fait en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude des anomalies de pouvoirs rotatoires et les remarques faites plus haut.

Du côté des biréfringences magnétiques, MM. Cotton et Mouton ⁽¹⁾ ont montré que le nitro-benzène en solution dans le tétrachlorure de carbone (corps dépourvu de biréfringence magnétique) présentait une biréfringence spécifique très variable avec la concentration.

Les valeurs des retards β calculés et observés sont les suivantes, en fonction de la concentration ramenée à la concentration maxima C_m :

$\frac{C}{C_m}$ nitrobenzène . . .	0,199	0,398	0,596	0,790	1,000
Retard observé . . .	26'6	65'0	114'5	178'7	272'2
Retard calculé . . .	54'2	108'3	162'2	215'0	(272'2)

Les écarts sont ici très importants. Les mêmes savants ont relevé également des écarts systématiques (mais bien plus faibles) pour les mélanges de naphthalène α bromé et de cyclohexane.

Plusieurs hypothèses ont été envisagées par MM. Cotton et Mouton pour expliquer ces phénomènes. Comme dans le cas des pouvoirs rotatoires il est nécessaire de rejeter une

⁽¹⁾ COTTON et MOUTON, *C. R.*, t. 156, p. 1456, 1913; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XXX, p. 321.

tentative d'explication basée sur les propriétés des indices de réfraction des mélanges liquides (*loc. cit.*, p. 338).

En dehors de cette hypothèse deux autres sont examinées :

Dans la première on envisage l'influence possible d'interactions moléculaires qui modifieraient la *manière* dont l'*orientation* des molécules peut se faire sous l'action du champ.

Dans la seconde hypothèse (ou hypothèse chimique) on suppose l'existence d'associations moléculaires — entre solvants et corps dissous, par exemple — celles-ci possédant des propriétés différentes des molécules non associées.

Cette dernière explication pourrait être soumise au contrôle de l'expérience, comme le montrent MM. Cotton et Mouton, soit en faisant des mesures de biréfringence pour plusieurs radiations, soit en se plaçant dans le cas particulièrement intéressant de molécules actives présentant des écarts aux lois d'additivité pour les pouvoirs rotatoires et les biréfringences.

L'hypothèse de telles associations n'est pas exclue dans notre analyse des anomalies de pouvoirs rotatoires, la question est remarquablement simplifiée par le fait que dans ces associations les molécules de solvants, possédant un centre et un plan de symétrie, semblent bien n'apporter par elles-mêmes aucune contribution appréciable. La question est plus complexe dans le cas des biréfringences. Les molécules semblent posséder presque toutes une certaine anisotropie optique en raison de la grande généralité du phénomène de Kerr.

De toute manière, dans l'étude de ces phénomènes, les considérations précédentes ne devront pas être perdues de vue. Si la structure moléculaire de certains corps peut être modifiée par l'action de solvants, ces changements peuvent *à priori* être la cause plus ou moins prépondérante des changements de biréfringence des solutions.

CHAPITRE VI

1. — Etude du camphre et de quelques dérivés : le camphre ordinaire ou camphre du Japon.

En dehors de l'acide tartrique, le camphre est très probablement le composé actif qui a été le plus étudié.

Biot remarqua la forte dispersion de ce composé et Arndtsen observa l'influence marquée des dissolvants. Citons les recherches de Landolt et ses élèves, en particulier Vogel⁽¹⁾, qui étudièrent les solutions de camphre dans les alcools et les acides organiques.

Les observations de Vogel et celles de Moreau⁽²⁾ sont en accord pour montrer les caractères suivants :

Les solutions de camphre dans les solvants précédents présentent un pouvoir rotatoire qui croît avec la concentration. Les formules empiriques de Landolt et celles de Vogel⁽³⁾ indiquent, pour la concentration maxima en camphre droit (absence de solvant), un pouvoir rotatoire spécifique de l'ordre de $(\alpha)_D = 56^\circ$.

En employant comme solvant des huiles naturelles (huiles d'olives, d'amandes, de graines), Chabot trouve $(\alpha)_D = 54^\circ$ à 56° , les valeurs décroissent très légèrement quand la concentration en camphre croît. Darmois⁽⁴⁾ a montré que dans

(1) VOGEL, *Inaugural dissertation*, Berlin, 1892.

(2) MOREAU, *Thèse de doctorat de Pharmacie*, Lyon, 1894.

(3) Signalons toutefois que les mesures de Vogel pour l'acide valérianique sont en complet désaccord avec celles de Moreau et avec les nôtres.

(4) DARMOIS, *Ann. de Phys. et Chim.*, 8^e série, XXII, p. 54.

l'éther et l'hexane, le pouvoir rotatoire spécifique du camphre était pratiquement indépendant de la concentration.

$$[\alpha] = 57^{\circ}, (\lambda) = 578^{\circ}, \text{ la dispersion } \frac{[\alpha]_I}{[\alpha]_D} = 2,918.$$

D'autre part, les recherches de Gernez avaient donné une valeur sensiblement plus élevée pour le camphre pris à l'état liquide et à l'état de vapeur :

$$(\alpha)_D = 70,3, \text{ la dispersion est alors } \frac{\alpha_I}{\alpha_D} = 2,8.$$

Les écarts entre les valeurs des pouvoirs rotatoires et des dispersions sont déjà appréciables dans les conditions précédentes. Longchambon ⁽¹⁾ reprenant la comparaison des dispersions des solutions de camphre dans l'éther et l'hexane et de la dispersion du cristal, mesurée par Seherr Toss ⁽²⁾ concluait cependant à leur identité.

Je repris l'étude de l'activité optique du camphre en m'efforçant de trouver des solvants dans lesquels ce corps présenterait les pouvoirs rotatoires les plus différents. Pour accroître l'action des dissolvants, j'employais des solutions assez étendues (environ 2 g. dans 100 cm³ de solution).

Le camphre présente alors un pouvoir rotatoire qui *croît nettement* avec la dilution des solutions dans le cyclohexane.

D'autre part, il résultait des expériences de Vogel et Moreau qu'en solution diluée dans les acides organiques, le pouvoir rotatoire spécifique du camphre diminue régulièrement en passant d'un terme à l'homologue inférieur. Ainsi, dans l'acide formique, on atteint $(\alpha)_D = + 20^{\circ}$. Frappé par ce fait, je fis des solutions dans des acides minéraux (NO³H,

⁽¹⁾ LONGCHAMBON, *loc. cit.*

⁽²⁾ SEHERR TOSS, *Zeitschrift für Kristallographie*, 23, 1923, p. 582.

PO^4H^3 , SO^4H^2). Dans ces conditions, on peut observer avec le camphre *droit* une activité *lévogyre* assez considérable, $(\alpha)_D = -60^\circ$ dans SO^4H^2 à 66°B° .

Le camphre droit ordinaire (camphre du Japon) renferme toujours un peu de bornéol (et peut-être d'autres produits) susceptibles de charbonner avec l'acide sulfurique concentré et de donner des solutions absorbant énergiquement le bleu et le violet du spectre.

Voici le procédé de purification employé : le camphre est introduit peu à peu dans un ballon renfermant de l'acide sulfurique concentré (66°B°) où il se dissout très rapidement en dégageant beaucoup de chaleur. Lorsque cette solution huileuse s'est refroidie, on introduit peu à peu quelques gouttes d'acide nitrique.

Il convient de faire cette dernière opération avec beaucoup de précautions ; elle peut donner une réaction tumultueuse avec projection de liquide corrosif. Au bout de quelques heures, on précipite le camphre par addition d'eau ; on le sèche et le sublime. On obtient ainsi un camphre pouvant donner des solutions bien limpides dans l'acide sulfurique pur.

Quant à la solution nitrique, elle a été obtenue de la manière suivante : si l'on met du camphre en présence d'une solution concentrée d'acide nitrique, il surnage une couche huileuse qui correspond à une association moléculaire bien définie :

$\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O} \cdot \text{NO}^3\text{H}$ ou « nitrate de camphre », de point de fusion $10^\circ\text{--}11^\circ$ (1). C'est ce produit bien desséché qui m'a servi. Il ne faut pas l'employer en solution ; l'eau, l'alcool et l'éther, par exemple, le décomposent avec régénération du camphre.

(1) Voir en particulier les observations de G. REDDELIEN, *Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. 91, pp. 238-239, 1915.

Pouvoir rotatoire spécifique du camphre liquide
(mesures de Gernez) $t = 195^0$.

6562 (C)	5890 (D)	5269 (E)	4861 (F)	4358 (I)	4307 (G)	$\frac{(\alpha)_1}{(\alpha)_D}$
51,15	70,33	99,58	131,9	202° (1)	209,6	2,87

Pouvoirs rotatoires spécifiques des solutions de camphre droit ($t = 18^08$).

R	O	D	J	V	B	I	$\frac{\alpha_1}{(\alpha)_D}$
		[α] dans C^6H^{12} : $C = 0,02$					
41,71	54,19	60,27	63,63	76,08	140,09	175,1	2,91
		[α] dans C^6H^{12} : $C = 0,06$					
40,98	53,66	59,46	63,03	75,34	138,37	173,70	2,90
		[α] dans C^6H^6 : $C = 0,02$					
27,19	35,80	40,0	42,5	51,7	100,6	128,9	3,22
		[α] dans NO^3H (2) :					
		32,6	34,62	41,7		101,8	3,12
		[α] dans HCO^2H : $C = 0,02$					
13,15	18,5	20,5	21,8	26,7	51,5	69,8	3,40
		[α] dans PO^3H^3 à 87 o/o : $C = 0,02$					
- 2,2	- 1,7	- 1,5	- 1,2	- 0,25	+ 8,8	+ 15,5	- 10,3
		[α] dans SO^3H^2 dilué : $C = 0,02$					
- 27,5	- 34,2	- 36,7	- 38,7	- 44,5	- 68,2	- 78,7	- 2,14
		[α] dans SO^3H^2 pur : $C = 0,02$					
- 43,8	- 55,0	- 60,1	- 63,1	- 73,1	- 114,7	- 136,8	- 2,27

A partir des résultats précédents, nous pouvons faire le graphique de Darmois. On remarque la très bonne convergence des droites caractéristiques relatives au camphre liquide (mesures de Gernez) et aux solutions dans les acides. Les droites relatives aux solutions dans le cyclohexane et le benzène s'écartent assez peu du point de convergence mais néanmoins de manière systématique.

Le changement de signe de l'activité optique du camphre

(1) Valeur interpolée d'après les mesures de Gernez.

(2) Le poids de camphre a été calculé en mesurant la densité du nitrate de camphre (1,078) et en se servant de la formule $C^{10}H^{16}ONO^3H$.

dans l'acide sulfurique, en particulier, ne peut s'expliquer par une combinaison chimique pour les raisons suivantes :

1° La solution prend de suite une activité optique cons-

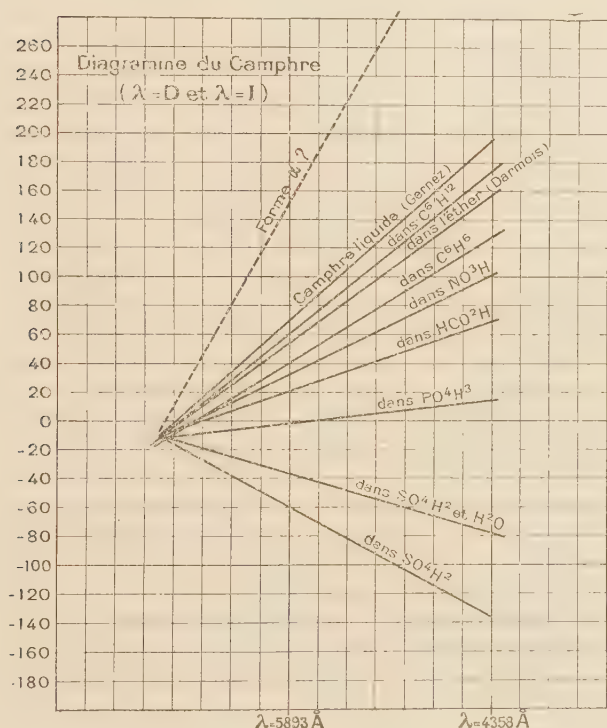


Fig. 15.

tante, ce qui élimine l'hypothèse d'une combinaison avec une forme éolique du camphre par exemple ;

2° Les dérivés sulfonés ne se forment qu'à chaud (95° , 100°) et sont dextrogyres si le camphre l'est lui-même ;

3° On peut régénérer de suite le camphre en étendant la solution avec de l'eau ;

4° Il est possible d'avoir des pouvoirs rotatoires de valeur intermédiaire en faisant des mélanges de solvants :



Nous retrouvons pour le camphre de sérieuses analogies avec les propriétés de l'acide tartrique.

Etant donné la bonne convergence des droites du diagramme aux solutions acides, nous pouvons, en *première analyse*, postuler l'existence de deux formes actives, une dextrogyre et l'autre lévogyre, les solvants envisagés modifiant les proportions de ces deux formes.

MM. Lowry et Cutter (1) ont montré que les dispersions des solutions de camphre dans le benzène, l'acétone et le cyclohexane pouvaient se mettre sous forme de deux termes de Drude :

$$[\alpha] = \frac{29,384}{\lambda^2 - 0,08720} - \frac{20,138}{\lambda^2 - 0,05428} \text{ (solution dans le benzène).}$$

$$[\alpha] = \frac{18,022}{\lambda^2 - 0,09363} - \frac{7,1324}{\lambda^2} \text{ (solution dans l'acétone).}$$

$$[\alpha] = \frac{20,007}{\lambda^2 - 0,09114} - \frac{9,2255}{\lambda^2} \text{ (solution dans le cyclohexane).}$$

M. Lowry désigne ce genre de dispersion du nom de dispersion quasi-anormale, par opposition avec une dispersion normale représentée par un seul terme de Drude :

$$\alpha = \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2}.$$

M. Lowry attribuait à une « réaction » de la molécule asymétrique sur le groupe CO l'origine de la dispersion quasi-anormale du camphre.

Il semble nécessaire de renoncer à cette explication des anomalies.

Les formules empiriques précédentes seraient plutôt en

(1) LOWRY et CUTTER, *Journ. of Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 604. Voir aussi *Journ. de Chimie Physique*, t. 23, n° 7, p. 584, 1926.

accord avec l'existence de deux formes, l'une dextrogyre, l'autre lévogyre. Toutefois, cette manière de traiter la question n'est pas à l'abri de toute critique, l'exemple du tartrate de méthyle est assez typique ⁽¹⁾.

Nous pouvons même voir que la dispersion rotatoire naturelle n'est représentable par une formule à un terme $\frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$ que d'une manière empirique et pour un domaine spectral assez petit.

La théorie de Drude qui donne $(\alpha) = \sum \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$ admet autant de fractions que de longueurs d'onde d'absorption. Si nous avons N résonnateurs, il y aurait 3N termes selon l'optique classique.

D'autre part, les théories classiques de la réfraction et des pouvoirs rotatoires magnétiques donnent des relations qui sont :

$$n^2 = 1 + \sum \frac{K\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \text{ (formule de Helmholtz-Ketteler).}$$

$$[\rho] = H \sum \frac{K'\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}.$$

Ces relations montrent que l'indice de réfraction n et le pouvoir rotatoire magnétique (ρ) tendent respectivement vers l'unité et vers zéro quand on envisage des radiations de plus en plus courtes longueurs d'onde. L'expérience confirme la première de ces constatations ; il est à présumer que la seconde l'est aussi. Il serait conforme à ces propriétés d'admettre que pour des ondes assez courtes, la symétrie moléculaire n'agit plus sur la phase d'une onde électro-magnétique. On devrait donc avoir α tendant vers zéro avec λ , c'est-à-dire $\sum \frac{K}{\lambda^2} = 0$. Cette nouvelle relation serait inté-

(1) Voir aussi R. LUCAS, *C. R.*, 182, p. 378 et 1022, 1926.
L. LONGCHAMRON, *C. R.*, 182, p. 769, 1926.

ressante à vérifier. En l'admettant, on voit la nécessité d'au moins deux termes de Drude pour une variété active.

D'ailleurs, il ressort du graphique de Darmois que deux constituants actifs ne peuvent pas rendre de manière absolument *complète* les phénomènes dans toute leur complexité.

La vérification d'une hypothèse plus complète (3 constituants ou davantage) devrait être poursuivie en se servant de solutions plus concentrées (mesures plus précises) et en abordant au besoin l'étude des propriétés dans l'ultra-violet.

Nous pouvons admettre l'existence d'au moins deux variétés, l'une très dextrogyre α ayant une dispersion voisine ou identique à celle du cristal $\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_0} = 2,70 \text{ d'après Seherr-Toss}\right)$, l'autre lévogyre β de dispersion $\frac{\alpha_1}{\alpha_0} \geq 2,27$ avec $(\alpha)_D \leq -60^\circ$.

Le caractère normal de la cryoscopie du camphre dans le benzène et l'acide acétique par exemple, permet de penser que l'on a bien affaire à une transformation monomoléculaire.

La proportion de molécules β lévogyres paraît croître régulièrement en solution diluée lorsque l'on a affaire à des molécules de solvants ayant une polarité électrique de plus en plus marquée. Il est très vraisemblable qu'il doit y avoir, comme dans le cas de l'acide nitrique, des formations d'associations moléculaires au sein desquelles la molécule de camphre éprouve ses changements de configuration.

Si nous envisageons maintenant les solutions dans l'éther et l'hexane, nous avons des pouvoirs rotatoires constants pour des valeurs très différentes de la concentration. Ceci peut s'expliquer ainsi : au point de vue de leur répartition entre les diverses configurations, les molécules de camphre exercent entre elles les mêmes actions que les molécules d'éther et d'hexane.

Si nous admettons pour l'une des formes du camphre

(forme α) la dispersion $\frac{\alpha_r}{\alpha_D} = 2,7$ que présente le cristal (Seherr Toss) nous aurions $[\alpha]_D = 150^\circ$ environ pour cette variété en adoptant le point de convergence d'ordonnée -11° . Cette valeur $(\alpha)_D = 150^\circ$ est un peu incertaine à (10 o/o près) par suite du manque de précision que l'on a sur l'ordonnée du point de convergence du diagramme.

En raison de la complexité de la molécule du camphre, il est prématuré de proposer des changements de structure déterminés qui rendraient compte des phénomènes précédents.

2. — L'isobornéol $C^{10}H^{18}O$.

A la molécule du camphre qui est une cétone à laquelle on assigne la formule $C^{10}H^{16}O$ correspondent deux alcools ou bornéols isomères géométriques. L'un est le bornéol stable ou bornéol α et l'autre le bornéol instable ou bornéol β ou plus habituellement isobornéol.

L'étude de ces composés et leur filiation avec le camphre ont fait l'objet de travaux importants dus principalement à Baubigny, Montgolfier et Haller⁽¹⁾.

Il est établi qu'au camphre droit (camphre du Japon) correspond un bornéol droit et un isobornéol gauche, l'oxydation de ces deux alcools redonne le même camphre droit originel. Citons les mesures de plusieurs savants, MM. Haller, Darmois, Peacock⁽²⁾ et en dernière date M. Peignier⁽³⁾, qui a montré que le bornéol présente une activité optique qui varie nettement d'un solvant à l'autre : $[\alpha]_J$ varie de 33° (dans l'acide acétique) à 42° (dans la pyridine).

L'isobornéol présente des changements de pouvoir rota-

(1) Voir Dictionnaire de Würtz, article Camphols.

(2) *Chem. Soc.*, 105, 2785 (1914).

(3) PEIGNIER, *Thèse de Nancy*, 1926.

toire beaucoup plus importants. On trouvera dans le dictionnaire de Würtz les résultats obtenus par M. Haller. $[\alpha]_D$ varie de 33° à $18^\circ 9$ selon que l'on emploie l'alcool méthylique ou le benzène comme solvant.

Récemment, M. Peignier a repris cette étude en se servant d'un isobornéol obtenu par le procédé d'hydrogénation catalytique du camphre dû à M. Vavon⁽¹⁾.

Il résulte des mesures et des conclusions de M. Peignier que les changements de pouvoir rotatoire de l'isobornéol peuvent s'expliquer par la coexistence de deux formes actives,

Indépendamment de M. Peignier, je suis arrivé aux mêmes conclusions. Malheureusement, je ne disposais que d'une certaine quantité d'isobornéol gauche renfermant du bornéol droit, et je devais admettre que dans ce mélange, le bornéol présentait un pouvoir rotatoire rigoureusement constants. Comme les solvants employés étaient l'alcool éthylique et le benzène, ceci paraît assez légitime. En effet, $[\alpha]_D$ varie de 39° à $41^\circ 6$ pour le bornéol dans les deux solvants précédents à la concentration de 0,05 (M. Peignier). Comme mon isobornéol renfermait environ 12 0/0 de bornéol, les changements de pouvoirs rotatoires de ce dernier corps pouvaient se manifester par des écarts de $0^\circ 03$ à $0^\circ 05$, ce qui est de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure.

Ces dernières remarques justifient l'usage fait un peu plus loin de la relation de Darmais pour les mélanges binaires.

Résultats expérimentaux.

Mesures faites à la concentration de 0,028. Longueur de la cuve, 40 cm. Température, $18^\circ 8$. Volume des solutions, 50 cm³. Pouvoirs rotatoires spécifiques ($t = 19^\circ$).

(¹) Voir l'article de M. VAVON, *Rev. Gén. des Sciences*, 35, 516 (1924).

λ	R	O	D	J	V	B	I
1. Alcool éthylique.	-18,7	-23,2	-24,8	-26	-29,1	-40,9	-46,1
2. Benzène	- 8,55	-10,2	-10,7	-11,1	-12,3	-16,3	-16,9
3. Benzène 7 g. 04 et alcool éthylique .				-25,7	-28,7		-45,39
4. Benzène 14 g. 2 et alcool				-25,2	-28,1		-44,5
5. Benzène 21 g. et alcool				- 24,7	-27,6		-43,4
6. Benzène 28 g. 64 et alcool.				-23,59	-26,51		-40,86
7. Benzène 35 g. 56 et alcool.				-21,7	-24,2		-37,1
8. Benzène 39 g. 95 + alcool.				-18,5	-21,2		-31,2
9. Benzène 41 g. 85 + alcool.				-15,0	-16,7		-23,52
10. Benzène 42 g. 84 + alcool.				-12	-13,4		-17,8

On peut vérifier sur les valeurs précédentes que des rapports tels que $n = \frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_2}{[\alpha]_1 - [\alpha]_2}$ sont constants aux erreurs de mesure près (ici la marge est de l'ordre de 8 o/o car les rotations sont petites). On vérifie ainsi que tout se passe comme si l'on avait affaire à deux variétés actives d'isobornéol.

Exemples :

	J	V	I
$n = \frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_7}{[\alpha]_1 - [\alpha]_2}$	0,28	0,29	0,30
$n = \frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_9}{[\alpha]_1 - [\alpha]_2}$	0,73	0,73	0,77

Ces rapports ont une signification simple. Si l'on admet que l'on a bien affaire à un mélange de deux corps actifs, les rapports tels que $n = \frac{[\alpha] - [\alpha]'}{[\alpha] - [\alpha]''}$ représentent une fonction linéaire $n = a\tau + b$ de l'un des titres τ d'un constituant. Si les molécules de solvant agissaient en transformant un nombre de molécules actives proportionnellement à leur

concentration, la courbe représentative du rapport n en fonction de la teneur d'un solvant (benzène par exemple) serait une droite. On peut voir sur le graphique à quel point il y a écart entre une loi de proportionnalité et la courbe expérimentale.

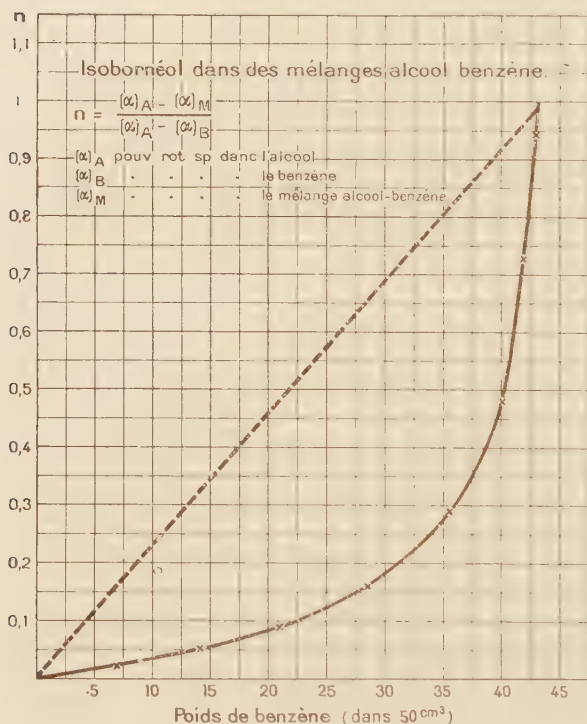


Fig. 16.

Les rapports sont bien représentés par l'équation suivante purement empirique :

$$n = \frac{c(88,09 - c)}{597(46,31 - c)}$$

c désignant la quantité de benzène dans 100 cm³ de solution.

n	{ calculé. . .	0,024	0,093	0,16	0,289	0,92
	{ observé . . .	0,023	0,089	0,16	0,29	0,94

Pour les solutions ne renfermant presque que du benzène, on voit qu'il suffit de l'addition d'une très petite quantité d'alcool pour agir de manière appréciable sur le rapport n , c'est-à-dire sur le titre d'un constituant du mélange des deux formes d'isobornéol. Du point de vue qualitatif, l'aspect de la courbe serait en accord avec l'idée que les molécules d'alcool ajouté viendraient en majeure partie au voisinage des molécules d'isobornéol et agiraient beaucoup plus activement que si elles étaient disséminées au hasard dans le mélange étudié.

Signalons seulement ici que le fenchol nous a donné des résultats analogues.

Il est très probable que l'un des constituants des solutions d'isobornéol gauche est un composé *dextrogyre*, c'est-à-dire du même signe que le camphre initial.

En effet, dans le benzène et le cyclohexane, on a :

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_j} = 1,74 \text{ pour une concentration } c = 0,05.$$

$$\text{De même } \frac{\alpha_1}{\alpha_j} = 1,74 \text{ dans } \text{CHCl}_3 (c = 0,2).$$

Ces valeurs (extraites du travail de M. Peignier), sont plus petites que celles exigées par la loi de Biot (1,76).

Ces observations ont porté sur un isobornéol complètement exempt de bornéol. M. Vavon ⁽¹⁾ a bien voulu mettre à ma disposition un échantillon du même produit. Voici en solution diluée (1 g. 014 dans 50 cm³) les rotations observées en solution benzénique (40 cm.) :

(¹) Je lui exprime ici toute ma gratitude.

λ	O	D	J	V	B	I
Rotations :	1°30	1°38	1°45	1°61	2°26	2°47

Si l'on adoptait la loi de Biot $\alpha = \frac{K}{\lambda^2}$, on aurait les valeurs suivantes pour les dispersions :

$$\begin{array}{ll} \frac{\alpha_B}{\alpha_D} \left\{ \begin{array}{l} \text{observé : 1,637} \\ \text{calculé : 1,639} \end{array} \right. & \frac{\alpha_I}{\alpha_J} \left\{ \begin{array}{l} \text{observé : 1,703} \\ \text{calculé : 1,758} \end{array} \right. \\ \frac{\alpha_B}{\alpha_0} \left\{ \begin{array}{l} \text{observé : 1,738} \\ \text{calculé : 1,758} \end{array} \right. & \frac{\alpha_I}{\alpha_0} \left\{ \begin{array}{l} \text{observé : 1,79} \\ \text{calculé : 2,34} \end{array} \right. & \frac{\alpha_I}{\alpha_0} \left\{ \begin{array}{l} \text{observé : 1,90} \\ \text{calculé : 1,96} \end{array} \right. \end{array}$$

Les dispersions observées sont nettement plus faibles que celles exigées par la loi de Biot. Cette anomalie paraît bien indiquer l'existence d'une variété de signe opposé ainsi que nous le disions plus haut.

On pourrait donc envisager, en correspondance avec deux variétés actives du camphre, deux variétés d'isobornéol. L'isobornéol gauche aurait, selon ces idées, la structure qui correspond à la *forme gauche du camphre droit*. Ces dernières remarques serviront peut-être à élucider les délicates questions de structure que posent les anomalies de pouvoir rotatoire du camphre.

La grande fragilité chimique de la molécule isobornéol ne permet pas l'emploi de solvants tels que les acides minéraux qui ont des actions énergiques sur ce composé.

3. — Alcoylidènes et alcoylcamphres.

Les anomalies présentées par le camphre et l'isobornéol se manifestent aussi dans un certain nombre de dérivés.

Nous avons indiqué ⁽¹⁾ l'influence considérable exercée par certains solvants sur les pouvoirs rotatoires des composés

⁽¹⁾ A. HALLER et R. LUCAS, *C. R.*, 180, 1925, p. 1805.

suivants : benzylidène-camphre, anisylidène-camphre, pipéronylidène-camphre.

L'influence est nette, aussi bien sur la grandeur du pouvoir rotatoire, que sur la dispersion. Nous ne saurions donc adopter sans réserves les conclusions de Longchambon ⁽¹⁾ relatives à l'identité des dispersions moléculaires et cristallines du benzylidène-camphre et de l'anisylidène-camphre, puisque la dispersion moléculaire dépend du solvant.

Nous avons aussi étudié les alcoylcamphres suivants : benzylcamphre, anisylcamphre, pipéronylcamphre qui manifestent des changements d'activité importants (variations de l'ordre de 100 0/0) selon le solvant utilisé. En raison de la complexité de ces molécules il est nécessaire d'élucider d'abord de manière plus complète la question du camphre avant de pouvoir poursuivre plus utilement l'étude de ces composés.

(1) L. LONGCHAMBON, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1923, p. 88.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans ce travail, j'ai envisagé les procédés d'études des mélanges de plusieurs corps, dans l'hypothèse où ces mélanges présentent des propriétés physiques additives.

L'application des relations obtenues aux pouvoirs rotatoires naturels m'a permis de généraliser, pour un nombre quelconque de constituants, les relations établies par Dar-mois dans le cas des mélanges binaires. J'ai indiqué inversement comment ces relations pouvaient servir à établir le nombre de constituants d'un mélange.

Dans le cas des changements de pouvoirs rotatoires de l'acide tartrique et de ses éthers sous l'influence des solvants, j'ai montré que les résultats observés étaient explicables dans leur ensemble et de manière quantitative par l'hypothèse de l'existence de trois formes moléculaires actives en proportions variables avec les solvants.

J'ai proposé une explication stéréochimique de ces faits en imaginant des états *discontinus* des configurations des molécules actives. Les modèles proposés sont en accord avec les structures de composés où ces configurations sont exigées pour des raisons stéréochimiques.

Ces considérations nécessitent un remaniement du principe de la liaison mobile et de la configuration privilégiée imaginé par les fondateurs de la stéréochimie

J'ai examiné les probabilités des états moléculaires invoqués dans les diverses solutions, et la liaison qui pourrait être envisagée entre les anomalies de pouvoirs rotatoires et les anomalies de biréfringence électrique et magnétique.

Il y aurait lieu également d'essayer de relier aux considé-

rations précédentes des cas typiques où les solvants agissent de manière très marquée sur les vitesses de réactions chimiques.

J'ai montré la possibilité de modifier de manière considérable l'activité optique du camphre ; en première approximation les faits sont en accord avec la coexistence de deux formes actives de signes contraires. L'étude de l'isobornéol et des composés de la série des alcoylidènes et alcoylcamphres a montré également des phénomènes intéressants qu'il y aura lieu de reprendre lorsque l'origine des anomalies du camphre aura été élucidée de manière plus complète.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Relations entre les spectres d'absorption
et la constitution des corps.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 19 Mai 1927.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

